

LQNOX  
+H2R

MÉMOIRE  
DE  
L'ÉQUIVALENT CALORIFIQUE

L'OZONE

P. J. HOLLMAN,

AVEC UNE PLANCHE.

M É M O I R E

AFRIQUE 14

SOCIÉTÉ DES ARTS ET SCIENCES D'UTRECHT

ANNOUÏSSANT LES MÉTAUX EN OÙ, DANS LA GRANDE ASSOCIATION DE L'UTRECHT, 1891.

OFFICIEL.  
LIBRAIRIE DE O. VAN DER POST 14, EUTRICH.  
1891.

**Library  
of the  
University of Wisconsin**







NATUURKUNDIGE VERHANDELINGEN.

NATUURKUNDIGE  
VERHANDELINGEN

UITGEGEVEN DOOR: HET

PROVINCIAAL UTRECHTSCH GENOOTSCHAP

VAN

KUNSTEN EN WETENSCHAPPEN.

NIEUWE REEKS.

**Eerste Deel, vijfde stuk.**

Dr. P. J. HOLLMAN, Équivalent calorifique de l'ozone.

UTRECHT,  
C. VAN DER POST Jr.  
1865.

GEDRUKT BIJ G. A. VAN HOFFEN, TE LYNDENH.

MÉMOIRE  
SUR  
L'ÉQUIVALENT CALORIFIQUE  
DE  
L'OZONE.





MÉMOIRE  
SUR  
L'ÉQUIVALENT CALORIFIQUE

DE  
L'OZONE

PAR  
**P. J. HOLLMAN.**  
DOCTEUR EN MÉDECINE.

RÉPONSE A LA QUESTION:

„Déterminer par des recherches exactes la différence entre la  
„quantité de chaleur, dégagée dans les combinaisons de l'ozone,  
„et celle qui est produite par l'effet de l'oxygène ordinaire.”

PROPOSÉE PAR

*LA SOCIÉTÉ DES ARTS ET SCIENCES, ÉTABLIE A UTRECHT, ET  
COURONNÉE DE SA MÉDAILLE D'OR DANS SA SÉANCE  
ANNUELLE DU 16 OCTOBRE 1866.*

Avec une Planche.

UTRECHT,  
LIBRAIRIE DE C. VAN DER POST JR.  
1868.

Multum adhuc restat operis multamque restabit.

SENEC, *Epistol.* 64, 7.

Vers 1789 VAN MARUM, notre compatriote, ayant renfermé de l'oxygène dans une éprouvette placée sur le mercure, fit passer bon nombre d'étincelles électriques à travers ce gaz; il remarqua alors que cette substance aériforme avait acquis une odeur pénétrante qu'il compara à celle que dégagent l'acide sulfureux, le gaz nitreux et le phosphore. Mais comme dans ce temps-là on n'avait qu'une notion bien imparfaite des propriétés de l'électricité, l'odeur fut considérée comme appartenant à la *matière électrique*. Depuis on s'est constamment aperçu de cette odeur en développant l'électricité à l'aide de puissantes machines électriques; elle est toujours présente dans les bâtiments qui viennent d'être frappés par la foudre.

Dans les expériences précitées, VAN MARUM observa que le mercure entraînait dans l'éprouvette contenant l'oxygène électrisé, de sorte que ce gaz était quelquefois réduit au  $\frac{1}{3}$  du volume primitif. Il attribua cette diminution de volume à l'acide azotique formé par la combinaison de l'oxygène avec des traces d'azote mêlées à ce gaz. Il reconnut aussi que le mercure s'oxyde promptement. VAN MARUM a donc été le premier à observer l'ozone; toutefois il serait hasarde de lui en attribuer la découverte, car il n'a fait que mentionner quelques faits isolés.

En 1840, SCHOENBEIN répéta les expériences à peu près oubliées de VAN MARUM, y ajouta plusieurs autres observations et se livra à une étude minutieuse des phénomènes observés. C'est lui qui donna le nom d'ozone à cette substance, qui pénétra plus en avant dans les caractères particuliers qui la signalent et apprit à la préparer par des procédés purement chimiques. Depuis ce temps, l'ozone a fixé l'attention et a été étudié à fond par plusieurs physiciens éminents, parmi lesquels nous citons MARIIGNAC, DE LA RIVE, E. BECQUEREL, MEISNER; mais aucun de ces savants n'ayant fait des expériences pour constater la chaleur de combustion de cette matière, nous nous sommes hasardé dans cette voie et avons tâché de remplir cette lacune. Dans les pages suivantes on trouvera la description détaillée des moyens qui nous ont permis de fixer le nombre qui exprime la chaleur qui se dégage lors du passage de de l'ozone à l'état d'oxygène ordinaire.

## I.

Quand on veut brûler quelque corps, simple ou composé, dans l'ozone, il y a à vaincre quantité d'obstacles presque insurmontables; non seulement l'oxygène ozoné ne contient qu'une partie minime d'ozone, mais cette substance a une affinité toute particulière pour chaque matière qu'elle rencontre, de sorte qu'il devient assez difficile de l'unir précisément à celle qu'on a en vue, sans que l'ozone montre sa prédilection pour la matière dont l'appareil est construit.

Par-là, bon nombre de matières sont exclues dans la confection du calorimètre. Heureusement que l'or, cet aristocrate parmi les métaux, maintient encore ici son rang, et que le verre n'aime pas l'ozone. Ces deux substances seront forcément nos auxiliaires dans les expériences que nous allons décrire. Là, où il n'était pas possible d'éviter l'usage d'autres corps, nous avons tâché d'atténuer les effets nuisibles autant que cela était en notre pouvoir.

Dans les pages suivantes nous partons de l'idée qu'une seule expérience bien constatée vaut mieux que dix autres, qui admettent le doute.

Nous partons encore de cette autre idée que, si la chaleur dégagée dans l'acte de la combinaison de l'ozone avec quelque élément ou quelque corps composé, donne un nombre de calories autre que quand cet élément ou ce corps composé se combine avec l'oxygène ordinaire, le même

effet sera vraisemblable après la substitution de cet élément ou de ce corps composé à un autre élément ou à un autre corps composé, c'est-à-dire, que la loi trouvée pour un élément ou un corps composé sera aussi confirmée pour les autres. Toutefois cette supposition doit être sanctionnée par l'expérience; pour cette raison nous avons soumis divers corps simples et composés à la combustion dans l'ozone.

Dans cette étude nous supposons qu'on connaît les expériences célèbres de M. M. FAVRE et SILBERMANN sur la chaleur de combustion des corps. Ces recherches, les plus complètes qui aient été faites sur la mesure de la chaleur dégagée dans les actions chimiques en général, se trouvent décrites dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> S. t. XXXIV, p. 357; t. XXXVI, p. 5 et 33; t. XXXVII, p. 406.

Nous n'avons négligé aucun des préceptes de ces expérimentateurs habiles; nous avons fait usage de leur calorimètre, mais comme cet instrument se compose de diverses parties, dont quelques unes se détériorent par l'ozone, nous n'avons pas hésité à modifier leur appareil.

Nous donnons ici la description des modifications qu'a subies le calorimètre, pour l'approprier à la combustion de l'hydrogène, corps simple qu'on peut brûler en vase clos, sans qu'on ait à s'occuper des produits de la combustion.

Notre calorimètre se compose de quatre vases cylindriques et concentriques en cuivre, qui ne se touchent que par quelques points, nécessaires pour maintenir leur position respective. Ces vases ont des destinations différentes; le vase du milieu est la chambre à combustion; il est en cuivre doré intérieurement. Au pourtour supérieur de ce vase est soudée une virole portant un pas de vis, qui reçoit l'écrou du couvercle, exactement comme le décrivent M. M. FAVRE et SILBERMANN. Cette chambre à combustion a un diamètre de cinq centimètres, tandis que sa hauteur est de 8 centimètres, 75; elle a un poids de 53 grammes, 077. A sa partie inférieure on peut voir entrer un tube, qui conduit le gaz hydrogène et qui finit en brûleur bec de bougie; la partie du tube en cuivre qui entre dans la chambre à combustion, est dorée ainsi que celle-ci; le brûleur est en acier. Ce tube est deux fois recourbé à angle droit; il passe par le

second vase ou calorimètre proprement dit; là, où il sort de ce vase, il est en verre, ce corps étant moins bon conducteur du calorique. A sa partie supérieure il y a deux robinets; le premier de ces robinets est placé à la proximité du couvercle de l'appareil entier; là, le tube peut être dévissé quand cela est nécessaire pour un déplacement de l'appareil.

Si le robinet est fermé, l'air ne peut entrer dans le calorimètre qui est fermé hermétiquement. En cas de déplacement, on ferme aussi le second robinet; sans cette précaution, l'hydrogène pourrait s'échapper du réservoir qui contient cet élément. Mais ces deux robinets, placés si près l'un de l'autre, ont encore un autre but. Si l'hydrogène brûle dans le calorimètre, ils doivent être ouverts tous deux; pour régler la dépense d'hydrogène, on ferme plus ou moins l'un des deux, tandis que l'autre reste ouvert; veut-on éteindre la flamme, on ferme le second et on laisse le premier dans la disposition qu'il avait, lorsque la flamme était allumée. En rouvrant le second, on peut rallumer la flamme, faire une deuxième expérience et être sûr que la dépense d'hydrogène sera exactement la même qu'elle était lors de la première expérience, si toutefois la pression n'a ni diminué ni augmenté.

A gauche, le fond de cette chambre est perforé et l'ouverture fermée par un robinet. Le fond de ce vase est incliné, afin que l'eau qui se forme par la combustion de l'hydrogène, se rassemble dans la partie la plus déclive et puisse être écartée à l'aide du robinet.

Un second tube entre par le couvercle dans la chambre à combustion. Ce tube est en verre et amène l'oxygène ou l'ozone dans la chambre, près de laquelle il y a un robinet qu'on ferme quand on veut dévisser le tube. Cette opération se fait assez facilement parce que cette partie du tube est rodée à l'émeri et s'adapte exactement dans la partie suivante; pour être sûr que le tube soit clos hermétiquement, on a encore adapté un manchon de caoutchouc vulcanisé à l'endroit où la partie inférieure du tube entre dans le prolongement de l'autre. Si l'appareil est prêt à fonctionner, le robinet, dont nous venons de donner la description, reste ouvert. Plus loin il y a un deuxième robinet qui ferme le



tube on donne passage soit à l'ozone, soit à l'oxygène ordinaire, selon qu'on ouvre l'un ou l'autre des robinets suivants. Le deuxième robinet a la même fonction que celui du tube qui apporte l'hydrogène, c'est-à-dire, qu'on ouvre ce robinet plus ou moins, selon qu'on veut introduire plus ou moins d'ozone dans la chambre à combustion. Cette dépense réglée une fois pour toutes, on ne touche plus à ce robinet.

À droite et dans la proximité de la flamme, il y a une petite fenêtre; les vases suivants ont une même ouverture, fermée par un verre plan, de sorte qu'on peut observer ce qui se passe dans la chambre à combustion.

Pour chasser l'air atmosphérique, on ouvre les robinets qui donnent accès soit à l'ozone, soit à l'oxygène ordinaire; on ouvre de même le robinet du fond pour donner passage à l'air déplacé par l'ozone ou l'oxygène.

La chambre à combustion, qui a une capacité d'environ 171 centimètres cubes, est fixée au fond du vase suivant, au moyen de trois supports. Ce deuxième vase est le vase calorimétrique proprement dit; selon les indications de M. M. FAURE et SILBERMANN, ce vase est en cuivre, plaqué intérieurement d'argent très poli, afin d'en diminuer le pouvoir émissif. Ce vase a une hauteur de 14 centim., 75, et son diamètre est de dix centim., ce qui donne une capacité d'un peu plus d'un litre. Sa distance des deux vases décrits est de 3 centim. au fond, de 2 cent., 5 à sa partie latérale, de 3 centim. entre les couvercles. Le calorimètre proprement dit a un poids de 191 gramm., 961. Il repose sur le suivant par trois supports.

A son bord supérieur se trouve une rigole en cuivre, plaquée d'argent; cette rigole retient les gouttes d'eau qui pourraient être projetées par l'agitation, ou entraînées par la capillarité, s'exerçant entre les parois du vase et le rebord de son couvercle.

Le couvercle, en cuivre plaqué d'argent, empêche l'évaporation de l'eau dans le calorimètre; il s'étend jusqu'au delà de la rigole et a par dessous un rebord, qui s'engage à frottement dans l'intérieur du calorimètre.

Le couvercle est muni de cinq tubulures, qui livrent passage au thermomètre, aux tiges verticales de l'agitateur et aux tubes qui apportent l'hydrogène et l'oxygène.

Le calorimètre proprement dit est placé dans le troisième vase, qui, à son tour, se trouve dans le quatrième, ou vase extérieur. La distance entre le deuxième et le troisième vase est de trois centimètres; la surface intérieure de ce dernier est polie et munie d'un duvet qui empêche l'air de circuler et d'enlever le calorique du deuxième vase ou calorimètre. Le troisième vase est lui-même fixé au fond du vase extérieur; les bords de ces deux derniers dépassent le bord du vase intérieur, et l'espace compris entre eux est rempli d'eau distillée. Un thermomètre donne à chaque instant la température de l'eau qui, dans la plupart des cas, est celle de l'air ambiant. Cette masse d'eau rend les variations accidentelles de la température de l'air tout-à-fait insignifiantes pour le calorimètre.

Pour obvier au rayonnement de la partie supérieure du calorimètre, on y a adapté un couvercle de carton, garni de duvet. Ce couvercle porte des échancrures pour livrer passage aux thermomètres, aux tubes et aux tiges de l'agitateur.

L'ensemble du système est supporté par quatre pieds métalliques, munis de vis calantes.

Il nous reste à dire un mot du thermomètre et de l'agitateur; on sait que l'étendue des pulsations verticales de l'agitateur, dont se servaient M. M. FAYRE et SILBERMANN, est de trois centimètres; les excursions étaient de cent quarante par minute et le mélange du liquide supérieur à l'inférieur, ou l'agitation du liquide était tellement complète, qu'après quatre ou cinq excursions toute la masse du liquide, ainsi que le thermomètre lui-même étaient en équilibre de température. Par conséquent rien de plus facile que de faire mouvoir l'agitateur avec la main, de sorte que nous avons pris la liberté de supprimer l'excentrique, le système d'engrenage, le volant et le poids moteur.

Les deux disques en cuivre mince de l'agitateur sont soudés à deux lames de cuivre, qui se terminent, à la sortie du vase calorimétrique,

par des baguettes en bois. La masse du cuivre de l'agitateur, qui reçoit le contact de l'eau du calorimètre, c'est-à-dire, les disques avec les lames et les soudures, pèse 84 gramm., 404.

Les baguettes en bois sont reliées entre elles à leur sommet par une traverse en bois; cette dernière est, s'il nous est permis de la nommer ainsi, le manche de l'agitateur. L'homme qui met en mouvement cet agitateur est séparé de l'appareil calorimétrique par une boiserie, afin que la chaleur rayonnante de son corps ait le moins d'effet possible sur la marche des thermomètres.

L'ensemble du calorimètre repose sur un plateau en bois exactement horizontal; des montants en bois bien solides partent de ce plateau et sont reliés à leur sommet. Ces montants portent une planche perforée pour y fixer les thermomètres au moyen de bouchons de liège. On a fait de sorte que les mêmes divisions du thermomètre et du cathétomètre ne cessent pas de correspondre pendant toute la durée des expériences. On s'est assuré en outre de la verticalité de la tige thermométrique et l'on a constaté de temps à autre l'invariabilité de la position du thermomètre, en se convainquant qu'un point de repère, visé sur la tige, correspond toujours à la même division du cathétomètre.

Le thermomètre du vase calorimétrique a une longueur de plus de 25 centimètres et la tige est divisée très exactement par le mécanicien; ce thermomètre porte 15 degrés, c'est-à-dire, que la tige donne les divisions de 15 jusqu'à 30 degrés, tandis que chaque degré a une longueur de 8 m.m., 89, comme il résulte de la table suivante, que le mécanicien a ajoutée à l'instrument.

NUMÉROS DES DEGRÉS.	LONGUEUR DE CHAQUE DEGRÉ. EN MILLIMÈTRES	DIFFÉRENCES.
30		
29	8,983	0,072
28	8,911	0,063
27	8,848	0,045
26	8,803	0,034
25	8,769	0,020
24	8,749	0,016
23	8,765	0,032
22	8,797	0,040
21	8,837	0,044
20	8,881	0,047
19	8,928	0,050
18	8,978	0,048
17	9,026	0,046
16	9,072	0,042
15	9,114	
Somme. . .	133,461	
Moyenne. .	8,89	

Nous avons vérifié par le cathétomètre la longueur de la tige entre le 15<sup>ième</sup> et le 30<sup>ième</sup> degré et nous avons trouvé cette longueur exactement égale à 133 millim., 46.

La règle de notre cathétomètre est divisée en millimètres, le vernier donne les 50<sup>èmes</sup> de millimètre. Nous avions la coutume de déterminer la température en saisissant le moment où le ménisque de la colonne mercurielle se dispose à baisser, ce qu'on reconnaît à un changement de reflet de ce ménisque.

Il nous reste à décrire les précautions que nous avons prises pour que

les gaz entrent dans la chambre à combustion sous la pression voulue, et celles que nous avons mises en usage pour mesurer le volume du gaz brûlé.

MM. FAVRE et SILBERMANN pèsent les produits de la combustion, alléguant qu'on gagne par là beaucoup en exactitude, surtout quand les produits à brûler sont gazeux, parce qu'on évite les difficultés du jaugage, et qu'on a l'avantage de déterminer des poids plus forts.

Nous convenons que cette méthode d'opérer peut être utile, cependant nous ne comprenons pas qu'elle soit applicable quand il s'agit de brûler un gaz, et que le produit de la combustion est un corps liquide.

Dans ce cas la mesure du volume doit être nécessairement plus exacte; supposons, par exemple, qu'on ait mesuré le gaz hydrogène et qu'on ait réduit le volume à 0° et à 760mm. de pression; partons de la supposition que cette mesure soit inexacte, que le volume soit trop fort de 1, de 2, ou même de 3 centimètres cubes; cela supposé, il y aurait dans la pesée une faute de 0 gr., 0008964 pour chaque centimètre cube d'hydrogène. Dans ce cas nous avons le droit de demander, s'il n'est pas plus facile de mesurer un centimètre cube que de déterminer par la pesée huit dix-millièmes d'un gramme?

Pour que les gaz entrent à pression constante et voulue dans la chambre à combustion, nous avons adopté la disposition du flacon DE MARIOTTE. Le vase qui contient le gaz est surmonté de ce flacon, et l'on n'a qu'à ouvrir un robinet pour que l'eau du flacon DE MARIOTTE entre dans le second récipient et exerce une certaine pression sur le gaz, contenu dans celui-ci. Cette pression est mesurée par un manomètre à eau ou à mercure. Nous préférons le premier parce qu'il donne des indications plus exactes, si l'on a soin que l'eau ne se perde pas par l'évaporation. L'orifice du flacon DE MARIOTTE, qui entre dans le vase à gaz, est relevé, afin d'empêcher l'air du flacon de pénétrer dans le vase. Et pour que l'écoulement du gaz ait lieu d'une manière uniforme, lente, sans choc aucun, on a eu soin que l'eau dans sa chute rencontre un petit tuyau incliné.

Quand le manomètre indique la pression voulue, on ouvre un robinet et on laisse écouler l'hydrogène dans la chambre à combustion, ayant soin de l'allumer en même temps, pour qu'il n'y ait pas de formation de gaz

fulminant. Si, malgré l'écoulement de l'hydrogène, la pression dans le manomètre excède le degré voulu, on ouvre un robinet au bas du vase et on laisse échapper un peu d'eau, sous la forme d'une veine, qu'on règle en observant le manomètre. Par cet artifice, le gaz brûle sous pression constante et déterminée. A la fin de l'expérience, on ferme les robinets, et le tout est prêt pour une observation suivante. Si l'on a soin que le flacon DE MARIOTTE soit plein quand on allume la flamme d'hydrogène dans la chambre à combustion, la mesure de l'eau écoulée dans le deuxième vase donne le volume de l'hydrogène brûlé, dans la supposition toutefois, que le gaz se trouve sous la pression qu'il doit avoir durant la combustion. Si cette condition n'est pas remplie, on laisse l'eau du flacon DE MARIOTTE s'écouler, jusqu'à ce que le manomètre indique la tension demandée, et l'on remplit de nouveau le flacon. Pour mesurer ou peser l'eau qui indique le volume du gaz brûlé, on n'a alors qu'à mesurer ou peser une certaine quantité d'eau, à remplir le flacon après que l'expérience est terminée et à mesurer ou peser l'eau superflue: la perte évaluée en grammes, donne le volume de l'hydrogène ou de tout autre gaz en centimètres cubes. Ce volume doit subir quelques corrections; on a eu soin d'observer le manomètre, et de prendre une moyenne de pression, si celle-ci a varié pendant le cours de l'expérience; on observe en même temps le thermomètre de l'enceinte, où se trouve l'appareil, et le baromètre. Ces trois données suffisent pour corriger exactement le volume obtenu, car ce dernier est en raison inverse de la pression et en raison directe de la température.

Si, par exemple,  $V'$  est le volume observé à la température  $t$ , 0,003666 le coefficient de dilatation du gaz ou de l'air et  $V^0$  le volume du gaz à  $0^\circ$ , on a

$$V^0 = \frac{V'}{1 + 0,003666 t}$$

Si  $p$  est la pression en millimètres, indiquée par le manomètre à mercure,  $p'$  la hauteur observée du baromètre, on multiplie le volume  $V^0$  par le coefficient  $\frac{p+p'}{760}$ .

Il y a une dernière correction à apporter: l'hydrogène en contact avec

l'eau est saturé d'humidité. Dans les traités de physique, on trouve des tables qui donnent le poids de la vapeur d'eau dans un volume connu d'air, à une température connue. Nous pouvons faire usage de ces tables, car la vapeur se forme aussi quel que soit le gaz dans lequel l'évaporation a lieu; et quand l'espace est limité, la vapeur finit par y atteindre une tension maximum, comme dans le vide: on dit alors que le gaz est saturé de vapeur. Nous rappelons en outre la loi du mélange des gaz et des vapeurs; cette loi veut que la force élastique de la vapeur qui sature un espace plein de gaz, soit la même que dans le vide. Nous n'avons besoin des tables que pour un nombre restreint de degrés, c'est-à-dire, pour les degrés seulement qu'indique ordinairement le thermomètre du local où se font les expériences.

Cette table est la suivante:

TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR D'EAU DANS UN LITRE D'AIR, SATURÉ DE CETTE VAPEUR.
15°	0,0130
16	0,0137
17	0,0145
18	0,0153
19	0,0162
20	0,0172
21	0,0183
22	0,0194

Nous avons négligé la fraction de degré, dont s'échauffe le calorimètre par l'incandescence momentanée du fil de platine; cette fraction n'est que de quelques millièmes d'un degré, par conséquent plus petite que les fautes d'observation.

Après la description détaillée du calorimètre, il reste à dire comment le jet d'hydrogène s'allume dans un compartiment clos de tous côtés.

Rien n'est plus facile, si l'on se souvient que le courant électrique porte à l'incandescence un fil de platine, tendu entre les pôles de la batterie. Ces pôles se terminent en piliers ou montants, placés en face du brûleur dans la chambre à combustion; au moment où l'on voit se produire l'incandescence du fil, qui rase le bec du brûleur, on ouvre le robinet de garde, l'hydrogène entre dans la chambre à combustion, rencontre le fil incandescent, et la flamme est produite. Il va sans dire qu'on intercepte le courant électrique, dès que cet effet est obtenu.

Avant de donner les détails d'une expérience, nous mentionnons encore que la balance, qui servait à faire les pesées nécessaires, est d'un artiste de Cologne et qu'elle trébuche par l'addition d'un milligramme; que la pendule indiquait les secondes, et était réglée avec beaucoup de soin.

Pour connaître le nombre d'unités de chaleur produites par la combustion d'un corps quelconque dans la chambre à combustion, il faut connaître le poids de la masse d'eau échauffée et le poids des diverses substances qui entrent dans la composition du calorimètre.

Comme ces substances ont une chaleur spécifique différente de celle de l'eau, on les réduit à celle-ci, prise comme unité.

Cette masse se compose de :

1°. 927 grammes d'eau distillée. . . . .	927,000
2°. 305,894 gr. de cuivre, provenant de la chambre à combustion, du calorimètre, de l'agitateur, des montants et des fils, qui, multipliés par la chaleur spécifique 0,095 du cuivre, donnent. . . . .	29,3449
3°. 20,261 gr. de verre, appartenant au thermomètre, aux fenêtres et aux divers tubes, qui, multipliés par la chaleur spécifique 0,177 du verre, donnent. . . . .	3,5862
4°. 23,34 gr. de mercure, multipliés par 0,033. . . . .	0,7702
5°. 3,22 gr. de fer, du brûleur, multipliés par 0,11. . . . .	0,3542
6°. 0,137 gr. de platine, multipliés par 0,035. . . . .	0,0028
Masse totale échauffée, exprimée en eau. . . . .	961,0603 gr.



Nos expériences se faisaient dans un local qui donne sur le nord ; nous n'avons jamais opéré à une température inférieure à 15 degrés. Pour faire une étude approfondie de notre appareil et pour connaître, aussi exactement que possible, la loi du refroidissement de notre calorimètre, nous avons suivi la méthode de MM. FAYRE et SILBERMANN. La méthode de RUMFORD, savoir, de commencer l'expérience, lorsque l'eau a une température de quelques degrés au dessous de celle des corps environnants, et de l'arrêter, lorsque la température du bain s'est élevée au même nombre de degrés au dessus de celle de l'enceinte où l'on opère, nous semblait par trop embarrassante.

Pour établir les corrections nécessaires, il faut connaître la quantité dont la masse du calorimètre s'échauffe ou se refroidit au contact de l'air ambiant avant et après la combustion.

L'expérience nous a prouvé que la marche de l'échauffement comme celle du refroidissement est si lente, que la valeur de ce réchauffement et du refroidissement peut être considérée comme exactement constante pour le peu de temps qui est nécessaire à faire une expérience. Pour les différences de température qui ne s'élèvent dans nos expériences qu'à dix degrés au plus, la loi de NEWTON est parfaitement applicable.

Par conséquent, nous avons fait une série d'expériences pour connaître la loi de l'échauffement et du refroidissement de notre appareil. A cet effet nous avons commencé par remplir le vase extérieur d'eau, qui avait séjourné dans le local même où se faisaient les expériences ; le thermomètre de cette enveloppe d'eau donne exactement la température de l'air ambiant.

Ensuite, le vase calorimétrique fut rempli d'eau, de 8 degrés environ plus chaude que l'air du local ; dans ce dernier cas, on n'a qu'une seule expérience à faire. Pendant le refroidissement du bain calorimétrique, on observe le thermomètre à diverses reprises, et l'on note les temps de la lecture du thermomètre. C'est ainsi que nous avons obtenu la série suivante :

NUMÉROS.	THERMOMÈTRE DU BAIN.	THERMOMÈTRE DE L'ENVELOPPE.	DIFFÉRENCES.	VARIATION EN UNE MINUTE.
1	24°,2	16°,4	7°,8	0,173
2	22°,6	16°,4	6°,2	0,149
3	21°,2	16°,4	4°,8	0,119
4	20°,1	16°,4	3°,7	0,094
5	19°,3	16°,4	2°,9	0,093
6	18°,5	16°,4	2°,1	0,057
7	17°,1	16°,4	0°,7	0,012
8	25°,4	18°,7	6°,7	0,157
9	23°,1	18°,7	4°,4	0,127
10	22°,7	18°,7	4°,0	0,135
11	21°,1	18°,7	2°,5	0,090
12	19°,3	18°,7	0°,6	0,013
13	19°,1	18°,7	0°,4	0,009
		Sommes . .	46°,8	1,228

Si maintenant, nous divisons la dernière quantité par la somme des différences de température, on aura  $1,228 : 46,8 = 0^{\text{mm}},02622$ ; ce nombre, 0,02622, est la moyenne des variations durant 1 minute pour chaque degré; cette moyenne est désignée en millimètres ou fractions de millimètre. Veut-on convertir cette moyenne en degrés, on n'a qu'à diviser ce nombre par 8,59, qui exprime la longueur moyenne d'un degré de la tige thermométrique; on a  $0,02622 : 8,19 = 0^{\circ},00294$ , soit  $0^{\circ},003$ .

Ce nombre exprime la variation du bain calorimétrique par minute et par degré de différence entre la température du local, qui est en même temps celle de la ceinture d'eau enveloppante, et celle du bain; c'est ce nombre que nous devons employer pour corriger les variations dues à la température ambiante. Pour faciliter cette correction, nous avons dressé la table suivante:

DIFFÉRENCES DE TEMPÉRATURE ENTRE L'ENVIE- LOPPE ET LE BAIN.	VARIATIONS	
	EN MILLIMÈTRES.	EN DEGRÉS.
1°	0,0262	0,0029
2	0,0524	0,0059
3	0,0787	0,0088
4	0,1049	0,0118
5	0,1311	0,0147
6	0,1573	0,0176
7	0,1735	0,0206
8	0,2098	0,0235
9	0,2360	0,0265
10	0,2622	0,0294

Une seconde table a facilité la lecture du cathétomètre, car nous avons :

LECTURE DU CATHÉTOMETRE.	DEGRÉS.
121,50	15
130,614	16
139,686	17
148,716	18
157,694	19
166,622	20
175,503	21
184,340	22
193,137	23
201,902	24
210,651	25
219,420	26
228,223	27
237,271	28
246,182	29
255,165	30

MM. PAVRE et SILBERMANN ont toujours partagé la durée de la combustion, quelque irrégulière qu'elle fût, en plusieurs phases, afin que la combustion pût être supposée régulière pendant la durée de chacune de ces phases. Dans la combustion de l'hydrogène, nous n'avions pas à observer cette précaution, vu que la flamme absorbe en temps égaux des volumes égaux de cet élément; ceci ressort de la construction de notre appareil. Après quelques expériences et quelques tâtonnements, nous étions sûr de produire une flamme d'une dimension voulue, et qui brûlait sous une pression voulue et constante du gaz. Nous pouvions observer à travers la fenêtre de l'appareil la teinte de la flamme, et régler l'écoulement de l'oxygène par le robinet régulateur, de sorte que la flamme n'était ni trop blanche, ni trop allongée.

Pour terminer l'expérience, nous n'avions qu'à fermer le robinet du tube à hydrogène; la combustion cessait immédiatement, et peu d'instant après nous voyions baisser le thermomètre: c'était le moment de faire la lecture de ce dernier. En même temps nous notions le nombre de minutes et de secondes écoulées depuis le commencement de l'expérience, et nous mesurions le nombre de centimètres cubes d'eau à ajouter au flacon DE MARIOTTE, pour le remplir exactement au même trait qu'il indiquait avant l'expérience; le col du flacon ayant un rétrécissement à sa partie supérieure, cette opération était assez facile. Les degrés se lisaient au cathétomètre en millimètres et fractions de millimètre. A l'aide de la table précitée rien n'était plus facile que de transformer les nombres obtenus en centièmes de degrés.

## II.

Avant d'expérimenter avec l'ozone nous avons voulu nous convaincre que notre appareil marchait exactement. A cet effet, nous avons fait deux séries d'expériences avec l'oxygène ordinaire.

Mais avant d'énumérer les détails des expériences et la marche des calculs, nous avons à nous occuper de la fabrication de l'oxygène et de l'hydrogène.

L'oxygène s'obtient assez facilement à l'aide du chlorate de potasse; cette méthode est connue et n'exige pas d'explications. Parfois nous avons préparé ce sel en faisant passer du chlore à travers une solution d'hydrate de potasse et en faisant cristalliser le chlorate à diverses reprises. D'autres fois, nous avons acheté le sel tout préparé; seulement nous avions soin alors d'en vérifier la pureté, ou de l'épurer par des cristallisations répétées. Nous ne nous arrêtons que lorsque le sel montrait les caractères donnés par les chimistes, c'est-à-dire, les suivants: les cristaux rhomboédriques étaient diaphanes, le nitrate d'oxyde d'argent ne donnait aucun précipité dans la solution, l'oxalate d'ammoniaque la laissait limpide, ainsi que le cyanure de potassium et de fer. Nous avons en outre chauffé au rouge une petite portion du sel, qui fut après dissous dans l'eau. Cette solution laissa intact le papier de tournesol, ce qui nous indiqua l'absence totale de nitrate de potasse. Quand on lit les disputes émises à propos de l'ozone, on comprendra que ce dernier point mérite quelque attention.

Comme l'oxygène doit être pur, et que celui obtenu au moyen du chlorate de potasse peut contenir des traces de chlore, nous avons fait passer l'oxygène au sortir de la cornue à travers une solution d'hydrate de potasse, qui retient le chlore.

Suit la préparation de l'hydrogène; on sait que cet élément s'obtient assez facilement, quand on met en présence de l'acide sulfurique dilué et du zinc.

L'eau qui nous a servi à diluer l'acide sulfurique était distillée à deux ou trois reprises et censée parfaitement pure.

Nous donnons ici, une fois pour toutes, les caractères de cette eau, dont nous avons fait usage dans tout le cours de nos expériences, soit pour diluer quelque solution, soit pour remplir un gazomètre, etc. Après la distillation on n'observait aucun précipité, quand on y ajoutait soit de l'eau de chaux, soit du nitrate d'argent, du chlorure de barium, de l'oxalate d'ammoniaque ou du permanganate de potasse.

Traité par la solution d'indigo et d'acide sulfurique, notre eau ne décelait aucune trace d'acide nitrique; chauffée à 100°, après y avoir versé goutte à goutte une solution de potasse caustique, l'acide chlorhydrique ne donnait aucune réaction d'ammoniac, etc.

L'acide sulfurique a été traité d'une manière analogue; dilué d'eau pure, l'odeur n'indiquait pas la présence d'acide sulfureux, ni la couleur celle du sélénium; évaporé dans un creuset de platine, notre acide ne donnait absolument aucun résidu. Pour plus de sécurité nous avons dilué l'acide de 10 parties d'eau, puis nous l'avons saturé par le carbonate d'ammoniaque pur et traité par l'acide sulfhydrique: nous n'observions aucune réaction. L'acide dilué donnait avec le zinc pur un hydrogène exempt d'arsenic; la solution de nitrate d'argent ne décelait aucune trace d'acide chlorhydrique; l'expérience avec le sulfate de protoxyde de fer était encore favorable. Dilué de 20 parties d'eau, l'iode de potassium amidonné restait incolore. L'expérience connue avec le papier imbibé d'un sel de plomb, montrait que notre acide sulfurique ne contenait pas d'acide sulfureux; en un mot, l'eau et l'acide sulfurique étaient absolument purs.

Le zinc du commerce le plus pur contient le plus souvent des traces de fer, de manganèse, quelquefois de plomb, de cuivre, de cadmium, d'arsenic, etc. Pour épurer le zinc, nous l'avons dissous dans de l'acide sulfurique pur; après la filtration de la solution, nous avons précipité les métaux étrangers, le fer et le manganèse, par une petite quantité de carbonate alcalin; nous avons filtré de nouveau et, enfin, nous avons précipité tout le zinc à l'état de carbonate. La réduction de ce carbonate se fit avec

le charbon végétal, à l'aide d'une chaleur intense. Nous avons obtenu le métal réduit à l'état granulaire, ce qui facilitait tant soit peu la solution dans l'acide sulfurique dilué.

Pour avoir un hydrogène exempt autant que possible de toute matière étrangère, nous avons conduit le gaz qui se dégageait d'un flacon à deux tubulures, à travers divers autres flacons, contenant soit une lessive de potasse caustique, soit une solution de nitrate d'argent ou de sublimé corrosif, afin d'absorber l'acide sulfhydrique, les combinaisons de l'hydrogène avec l'arsenic et le phosphore. D'autres fois nous avons dégagé l'hydrogène à l'aide de la pile voltaïque; il n'y avait pas de différence appréciable entre l'hydrogène de provenance chimique et celui que donnait la pile.

Après ces détails nous pouvons donner les nombres d'une série d'expériences et la marche des calculs.

NOMBRES OBSERVÉS.						
NUMÉROS D'ORDRE.	DURÉE DE L'EXPÉRIENCE. •	LECTURE DU CATHÉTOMÈTRE.		VOLUME DU GAZ RÉEL, ÉVALUÉ PAR L'EAU FER- MÉE DU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU MANOMÈTRE DU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU BAROMÈTRE.
		TEMPÉRATURE DE L'ENCRANTE ENVELOPPANTE.	TEMPÉRATURE DU BAIN.			
	min. second.			cent. cubes.	mm.	mm.
1	14 7	16°,55	21°,39	1925	62	766,2
2	12 33	16,43	20,78	1735	61	766,2
3	14 1	16,43	21,13	1873	60	766,2
4	15 24	17,57	22,79	2100	61	771,3
5	14 8	17,57	22,38	1944	62	771,4
6	10 24	15,72	19,49	1485	60	759,7
7	11 34	15,72	19,85	1647	61	759,7
8	12 16	15,72	20,09	1743	61	759,6
9	7 46	18,41	20,98	1074	61	753,3
10	8 25	18,41	21,18	1163	60	752,5
11	10 16	17,69	21,03	1393	60	753,9
12	9 20	17,69	20,76	1273	60	753,8

NOMBRES RESSORTANTS PAR LE CALCUL.						
NUMÉROS D'ORDRE.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THERMOMÈTRE DU BAIN ET CELUI DE L'ENCEINTE EN- VELOPPANTE, APRÈS LA CORREC- TION POUR LE REFROIDISSEMENT.	POIDS DE GAZ HYDROGÈNE RE- DUIT À ZÉRO ET 760 MM.	CORRECTION POUR L'HUMIDITÉ.	MASSÉ DE CHAUFFÉ TOTALIS, SATU- RÉ EN CAL.	CORRECTION DE CETTE MASSÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DÉ- DITES DE L'EXPÉRIENCE.
		GR.	GR.	GR.	GR.	
1	4°,937	0,1649	0,0271	961,06	1,28	34478
2	4,435	0,1487	0,0245	962,34	1,15	34405
3	4,799	0,1605	0,0262	963,49	1,25	34473
4	5,329	0,1806	0,0315	964,74	1,40	34520
5	4,912	0,1671	0,0292	966,14	1,28	34460
6	3,826	0,1264	0,0190	967,42	0,99	34498
7	4,193	0,1403	0,0220	968,41	1,09	34363
8	4,444	0,1485	0,0235	969,50	1,15	34509
9	2,594	0,0899	0,0168	970,65	0,67	34468
10	2,803	0,0972	0,0182	971,32	0,74	34490
11	3,394	0,1168	0,0208	972,06	0,89	34398
12	3,112	0,1068	0,0190	972,95	0,81	34514
Moyenne . . . .						34464,6

Voici quelle a été la marche du calcul :

Nous avons commencé par prendre la différence du thermomètre du bain et de celui de l'enceinte enveloppante ou du local. Prenons, par exemple, l'expérience, inscrite au N°. 12; le thermomètre donne au commencement de l'expérience 17°,69, à la fin il indique 20°,76, la différence est de 3°,07. Si nous consultons la table qui donne le refroidissement par minute et par degré de différence entre le bain et le local, nous trouvons qu'à 3° appartient 0°,0088, qu'à 3°,07 appartient 0°,0090, ce qui multiplié par  $4\frac{1}{2}$  donne 0°,042. Nous avons pris le facteur  $4\frac{1}{2}$ , comme étant la moitié de 9 min. 20 sec. Chacun en comprendra la raison : l'échauffe-



ment a été régulier tout le temps que dura la combustion; au commencement de l'expérience le refroidissement était zéro; à la fin celui-ci monta au maximum, et le nombre 4½ est intermédiaire entre ces deux extrêmes.

Le nombre de 0°,042 donne la correction qu'il faut ajouter à 3°,07, pour avoir la différence totale et exacte, c'est-à-dire, 3°,112, parce que, si le refroidissement n'avait pas eu lieu, on aurait obtenu un chiffre plus élevé.

Voyons comment on trouve le poids du gaz hydrogène brûlé; on a observé 1273 cent. cubes de gaz hydrogène à 17°,69 et 758,2mm. de pression; le baromètre donne 753,8, le manomètre du flacon DE MARIOTTE 60mm., c'est-à-dire 60mm. : 13,596, ou 4,4mm. de pression de mercure.

Supposé  $V^0$  le volume du gaz à zéro et 760mm. de pression,  $V'$  le volume du gaz observé à la température  $t$ ;  $a$  le coefficient de dilatation du gaz pour chaque degré centigrade; supposé, enfin,  $p$  la pression barométrique,  $p'$  celle du manomètre, on aura

$$V^0 = \frac{V'}{1 + at} \times \frac{p + p'}{760}$$

Si  $D$  (= 0,0896 pour le gaz hydrogène) signifie la densité du gaz, on aura

$$V^0 \times D = P = \frac{V'}{1 + at} \times \frac{p + p'}{760} \times 0,0896,$$

ou, en substituant pour  $a$  le nombre 11 : 3000, admis par les physiciens,

$$P = \frac{3000}{760} \times 0,0896 \times \frac{V' (p + p')}{3000 + 11t} = 0,353685 \frac{V' (p + p')}{3000 + 11t}.$$

Si l'on substitue dans ce cas particulier les valeurs de  $V'$ ,  $p$ ,  $p'$  et de  $t$ , on trouve

$$P = 0,1068 \text{ grammes.}$$

Le poids  $P$  doit subir une correction, car l'hydrogène étant en contact avec l'eau est saturé d'humidité; nous avons dressé antérieurement une petite table, donnant le poids de la vapeur d'eau dans un litre d'hydrogène, saturé de cette vapeur aux diverses températures de l'expérience. Dans cette table on trouve 0,0150 pour la température de 17°,69; ce nombre, multiplié par 1,273, donne 0,0190 pour la correction; par conséquent le poids vrai de l'hydrogène est de 0,0878 gr.

Cet hydrogène entre dans la chambre à combustion, où il trouve l'oxygène, avec lequel il se combine en formant de l'eau; le poids de cette eau, neuf fois le poids de l'hydrogène, doit être ajouté à la masse échauffée totale, 961<sup>er</sup>,060. Et comme l'hydrogène et l'oxygène entraînent de l'humidité, cette dernière doit encore être ajoutée à la masse totale. Cette humidité est exprimée par 0,0190 gr. pour l'hydrogène, et par conséquent par 0,0095 gr. pour l'oxygène: la correction que doit subir la masse totale échauffée, exprimée en eau, est alors de 0<sup>er</sup>,81, qui doivent être additionnés à la masse totale.

On voit que dans notre dernière table la masse échauffée, 961<sup>er</sup>,06, n'est pas constante. Cette masse provient de l'eau du calorimètre et des diverses parties qui constituent le calorimètre et la chambre à combustion. Nous n'avons pas vidé notre chambre après chaque opération; par conséquent elle contenait des quantités de plus en plus grandes d'eau, provenant de la combustion de l'hydrogène et de la vapeur d'eau entraînée; dans le calcul nous avons tenu compte de cette eau, ce qui, du reste, était assez facile.

Dans notre dernière expérience la masse totale s'était déjà élevée à 973<sup>er</sup>,76. Ces 973<sup>er</sup>,76 sont échauffés de 3<sup>o</sup>,07 par la combustion de 0<sup>er</sup>,0878 d'hydrogène; par conséquent 1 gr. d'hydrogène échauffera de 1 degré centigrade 34514 gr. d'eau, c'est-à-dire, produira 34514 unités de chaleur, comme le montre un calcul des plus élémentaires.

La moyenne de nos 12 expériences est de 34464,6, nombre qui diffère seulement de 2 calories de celui, que trouvèrent MM. FAVRE et SILBERMANN.

Dans une seconde série d'observations, dont nous donnons plus loin les résultats, notre moyenne s'écarte un peu plus de celle de ces physiciens célèbres. Si nous prenons la moyenne des douze observations précédentes et des dix suivantes, nous trouvons le nombre 34461, qui ne diffère que d'une calorie de celui trouvé par MM. FAVRE et SILBERMANN.

NUMÉROS D'ORDRE.	DUREE DE L'EXPERIENCE.	LECTURE DU CATHÉTOMÈTRE.		VOLUME DU GAZ BRÛLÉ, ÉVALUÉ PAR L'EAU PRE- LÉE DU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU MANOMÈTRE DU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU BAROMÈTRE.
		TEMPÉRATURE DE L'ENCRINTE ENVELOPPANTE.	TEMPÉRATURE DU BAIN.			
	min. second			cent. cubes	mm.	mm.
13	15 3	16°,77	22°,48	2255	71	771
14	15 28	16,79	22,73	2317	72	772
15	14 7	16,45	21,84	2115	71	772
16	15 58	18,11	24,10	2425	71	763
17	14 9	18,12	23,46	2167	72	763
18	15 1	18,17	23,68	2244	70	762
19	15 1	17,89	23,37	2249	70	757
20	15 2	17,83	23,36	2271	71	757
21	14 34	17,13	22,56	2194	71	757
22	15 0	17,16	22,70	2236	72	761

Par un calcul analogue au précédent nous avons trouvé:

NUMÉROS D'ORDRE.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THERMOMÈTRE DU BAIN ET CELUI DE L'ENCRINTE EN- VELOPPANTE, APRÈS LA CORREC- TION POUR LE REFROIDISSEMENT.	POIDS DU GAZ HYDROGÈNE, RÉ- DUIT À ZÉRO ET À 760 MM.	CORRECTION POUR L'HUMIDITÉ.	MASSÉ ÉCHAUFFÉE TOTALE, FABRI- QUÉE EN EAU.	CORRECTION DE CETTE MASSÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DÉ- DUITES DE L'EXPERIENCE.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
13	5°,836	0,1944	0,0315	961,06	1,50	34484
14	6°,078	0,2000	0,0301	962,56	1,57	34491
15	5°,502	0,1825	0,0279	964,13	1,42	34363
16	6°,129	0,2059	0,0341	965,55	1,59	34503
17	5°,449	0,1840	0,0306	967,14	1,42	34405
18	5°,630	0,1903	0,0318	968,56	1,47	34456
19	5°,605	0,1896	0,0313	970,03	1,47	34399
20	5°,658	0,1915	0,0316	971,50	1,48	34429
21	5°,540	0,1855	0,0291	972,98	1,44	34516
22	5°,663	0,1900	0,0299	974,42	1,48	34519
Moyenne . . .						34456,5

Le nombre de calories, que produit 1 gramme d'hydrogène dans notre calorimètre, est d'une unité plus grand que celui qui fut trouvé par les physiciens, dont nous avons souvent cité les résultats. Est-ce le hasard qui nous a conduit à ce nombre? Nous ne le croyons pas. Ce nombre a été obtenu par une observation minutieuse de toutes les causes qui peuvent influencer sur le résultat. Un autre, après nous, obtiendra un nombre à peu près semblable, s'il a soin de ne négliger aucune précaution, pas même la plus petite en apparence.

Ce nombre de 34461 nous inspire une confiance illimitée dans la méthode que nous avons suivie; par conséquent nous pouvons passer hardiment au problème de la combustion à l'aide de l'ozone.

### III.

Diverses méthodes ont été proposées pour préparer l'ozone ou l'oxygène électrisé. Ce dernier nom indique que l'électrisation de l'oxygène donne cette substance éminemment oxydante, et, en effet, on n'obtient d'aucune autre manière autant d'ozone que par la force électrique; pour cela on fait passer de l'électricité à une grande tension, obtenue au moyen de l'appareil de RUMKORFF, à travers de l'oxygène pur et sec, évitant scrupuleusement l'étincelle, l'incandescence et le développement de la lumière. M. SIEMENS a été le premier à construire un appareil qui satisfait à ces données; peu de temps après M. BABO a modifié cet appareil, dont M. MEISSNER s'est servi pour faire les expériences décrites dans son livre classique «sur l'oxygène.» — Nous ne pouvons citer ce savant sans lui exprimer nos sincères remerciements pour l'obligeance qu'il a eue de nous communiquer ses idées sur l'ozone et sur l'appareil qui le produit. Et comme ce savant expérimentateur affirme que, dans l'état actuel de la science, l'appareil de BABO donne le plus d'ozone possible,

nous n'avons pas hésité de nous en faire construire un pareil, ce qui nous a été d'autant plus facile que quelques amateurs de physique de notre petite ville, ayant acheté une bobine de RUHMKORFF, qui donne des étincelles d'une longueur de 12 centimètres, eurent l'obligeance de nous céder leur appareil pour un temps illimité.

L'appareil qui nous a servi à faire les expériences, indiquées ci-après, a, sauf la bobine d'induction, dans son ensemble, la plus parfaite ressemblance avec celui que décrit M. MEISSNER dans son livre cité ci-dessus.

Pour ne rien omettre d'essentiel nous donnons la description de MEISSNER et nous indiquons sommairement en quoi notre appareil diffère de celui du savant physicien.

Douze fils de cuivre, dont chacun a une longueur d'environ 5 centimètres, entrent à frottement doux dans autant de tubes de verre étirés. Le diamètre extérieur du tube de verre avec son fil de cuivre est de 0,3 millimètre; dans la combinaison dont nous avons fait usage, ce diamètre surpasse quelque peu celui de MEISSNER, et la longueur est d'environ 55 centim. Une des extrémités du tube est scellée à la lampe; dans l'autre entre un fil de platine, qui va à la rencontre du fil de cuivre; ces deux fils sont entortillés de manière qu'il y ait un contact intime, et que l'électricité puisse passer librement. Pour enfermer hermétiquement les fils de cuivre, on ramollit le verre à la lampe, afin qu'il s'adapte exactement au pourtour des fils de platine; les extrémités libres de ces derniers ont une longueur de quelques centimètres. Ceci fait, on enferme ces fils de cuivre, protégés par leur enveloppe isolante de verre, dans un autre tube de verre, d'un diamètre de 7mm. et d'une longueur de 7 décim. Telles sont les dimensions du tube de MEISSNER; dans notre appareil ces dimensions sont appropriées à la longueur et à la largeur un peu plus fortes de nos tubes contenant les fils de métal.

L'essentiel est ici que ces tubes se touchent par toute leur longueur et qu'ils ne laissent que peu d'espace pour l'oxygène qui parcourra dans la suite le tube protecteur extérieur.

L'arrangement de ces tubes exige quelques précautions; si l'on a à sa

droite les extrémités des six premiers fils de platine, celles des autres doivent se trouver à gauche de l'expérimentateur: de cette manière elles forment deux groupes. On a encore soin que les tubes de ces deux assemblages aient entre eux le plus grand nombre de points de contact possible.

Le tube de verre extérieur est perforé dans le voisinage de ses extrémités, et l'axe des ouvertures fait un angle droit avec l'axe du tube. Ces ouvertures ou petits trous ronds donnent passage aux fils de platine des deux groupes; ceux-ci sont entortillés et rencontrent un fil de platine plus gros, qui permet à l'électricité d'un appareil d'induction de circuler librement. L'électricité entre par le fil de platine, se bifurque dans les fils de cuivre, passe par le verre et l'oxygène, qui circule dans le tube extérieur, et rencontre les fils de cuivre de l'autre groupe, de sorte que le tout ne forme qu'une voie à l'électricité. Le passage de l'électricité d'un fil et d'un tube à l'autre se fait sans qu'on voie une étincelle ni qu'on entende un bruit prononcé. Dans la proximité du tube l'oreille perçoit un bruit doux, sec et pétillant, et dans l'obscurité on voit une lueur rouge-violette le long de ces tubes.

M. MEISSNER se sert d'une bobine d'induction de STÖHRER, décrite dans le traité de physique de M. MÜLLER; nous avons fait usage de la bobine de RUMKORFF, mentionnée ci-dessus.

L'oxygène, obtenu de la manière déjà décrite, était contenu dans un gazomètre ordinaire; le poids de celui-ci exerce une certaine pression sur le gaz, qu'on peut augmenter à volonté en chargeant de diverses matières le dessus du réservoir. Un robinet règle la dépense du gaz, qui passe ordinairement avec une vitesse de 4 à 5 litres à l'heure. Ce gaz, saturé d'humidité ne donne qu'une petite quantité d'ozone; pour produire ce dernier à son titre le plus élevé, il faut dessécher l'oxygène. MEISSNER se sert à cet effet de tubes contenant, soit du chlorure de calcium calciné, soit des perles de verre, humectées d'acide sulfurique concentré. Nous avons adopté sa méthode, parce que, selon lui, la pierre ponce retient l'air atmosphérique avec une grande ténacité, et parce qu'il n'y a rien de plus facile que de nettoyer et de sécher les perles, si

l'acide sulfurique adhérent contient trop d'eau pour dessécher le gaz. M. VON BABO fait usage de tubes d'une longueur de 1 mètre et de 1 mèt., 5; nous préférons avec MEISSNER plusieurs tubes d'une moindre longueur: le nettoyage est alors une opération facile, le danger de casser le verre est moindre, et l'espace qu'occupent les tubes est plus restreint. Des tubes de caoutchouc vulcanisé les lient entre eux, mais quand l'oxygène est électrisé on passe à l'état d'ozone, on ne peut plus se servir de cette substance qui se détériore au contact de l'ozone.

Pour éliminer l'acide sulfurique qu'emporte le courant d'oxygène, le gaz passe par un tube rempli d'hydrate de potasse, et entre enfin dans le dernier tube pour y subir l'influence de l'électricité. M. MEISSNER décrit un appareil spécial pour observer les bulles de gaz qui passent par les tubes, mais cet expérimentateur a supprimé le gazomètre, de sorte que le gaz développé dans la cornue entre directement dans les tubes, et de là dans l'appareil électrisant. Nous préférons le gazomètre parce qu'il nous a été impossible de régler le courant du gaz, qui se développe du chlorate de potasse, de manière à ce qu'il en passe des volumes égaux en temps égaux.

Pour nous convaincre que le gaz était entièrement sec, nous l'avons fait passer par un dernier tube, rempli de chlorure de calcium calciné; si le gaz n'eût pas été sec la pesée souvent répétée de ce tube nous aurait révélé la présence de la vapeur d'eau.

Le gazomètre qui reçoit l'ozone est de verre ainsi que les flacons de MARIOTTE; les tubes qui conduisent l'ozone sont rodés à l'émeri.

Pour que l'appareil soit prêt à fonctionner, il faut que l'air atmosphérique soit chassé des tubes; pour cela on commence par faire passer l'oxygène par les tubes dessiccateurs et par celui qui contient les fils de cuivre et de platine; on laisse ce gaz s'échapper dans l'atmosphère. Quand le volume du gaz qui a passé est égal à dix ou vingt fois celui des tubes, on peut être certain que ceux-ci ne contiennent plus d'air atmosphérique, puis l'on adapte le tube qui conduit le gaz dans le gazomètre ou dans le flacon de MARIOTTE; en même temps on a soin de fermer le courant électrique, pour que celui-ci passe par les fils de platine et

de cuivre. A cet instant on voit monter dans le gazomètre les bulles d'ozone, qui déplacent l'eau. Mais le gaz a perdu de sa transparence, c'est comme un brouillard qui occupe la partie supérieure du gazomètre. Quand on termine l'expérience et qu'on se donne le loisir d'attendre quelques instants, on voit le brouillard se dissiper, et au bout de quelques minutes, d'une demi-heure au plus, le gaz a repris sa transparence.

M. MEISSNER nous donne l'explication de ce phénomène: le brouillard c'est l'antozone, que son contact avec l'eau finit par faire disparaître. Nous n'avons pas à nous occuper ici des rapports de l'ozone et de l'antozone; sous ce point de vue, le livre de MEISSNER peut satisfaire les plus curieux; nous sommes redevables à ce physicien de la méthode qui nous enseigne la préparation de l'oxygène à son plus haut degré d'ozonisation.

#### IV.

L'ozone une fois préparé, vient la question de déterminer la quantité de cette matière contenue dans l'oxygène électrisé.

Pour avoir des indications nettes et précises nous avons pris la liberté de nous adresser à celui même qui a découvert cette substance, M. SCHONBEIN à BÂLE, qui a eu l'obligeance de nous décrire les procédés en usage et d'y joindre quelques remarques critiques. Nous le prions d'en recevoir nos sincères remerciements.

Ce savant physicien commence par faire mention de la méthode, qui consiste à évaluer le titre de l'ozone, par la quantité d'iode qu'il peut libérer d'une solution d'iodure de potassium, de concentration connue. Nous décrivons au long cette méthode, comme celle qui nous a donné les meilleurs résultats.

En second lieu, il appelle l'attention sur le fait que le protoxyde de thallium est soluble dans l'eau, et que, sous l'influence de l'ozone, le protoxyde se convertit en dutoxyde, qui est insoluble dans ce liquide. La



difficulté de nous procurer le thallium nous a forcé de prêter peu d'attention à cette méthode qui porte le cachet de l'originalité.

Une solution d'indigo, enfin, titrée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, de manière que, par exemple, un centimètre cube de cette solution décèle la présence d'un milligramme d'ozone, peut encore nous servir dans ces sortes de recherches, car on sait que l'ozone, en oxydant le bleu d'indigo, produit l'isatine.

Cette dernière méthode nous a été quelques fois utile pour contrôler la première, vu que l'ozone et l'iodure de potassium en se combinant, forment l'iode libre et l'iodate de potasse, et qu'il pourrait naître des doutes quant à la quantité de ce dernier sel.

Dans la plupart des cas nous avons procédé de la manière suivante: on sait que lorsqu'on met en présence 2 équivalents d'hyposulfite de potasse ou de soude et un équivalent d'iode libre, il y a formation d'iodure de potassium ou de sodium et d'hyposulfite monosulfuré de potasse ou de soude, comme cela est représenté dans l'équation suivante:



Quand on calcule le tout d'après le poids et qu'on a soin de ne pas perdre de vue l'eau de cristallisation, on trouve que 250 parties d'hyposulfite de soude cristallisé peuvent indiquer la présence de 127 parties d'iode libre; par conséquent un milligramme d'iode libre se décèle par  $250 : 127 = 1,968$  milligrammes d'hyposulfite; et si l'on dissout dans 1000 centimètres cubes d'eau distillée  $1^{\text{re}}, 968$  d'hyposulfite de soude cristallisé, chaque centimètre cube de cette solution indiquera la présence d'un milligramme d'iode libre.

Vu que l'ozone a la propriété de libérer l'iode de sa combinaison avec le potassium, la quantité plus ou moins grande d'iode, libéré de cette manière, indique à peu près une quantité équivalente d'ozone.

Nous disons à peu près, parce qu'il y a en outre formation d'une quantité très petite d'iodate de potasse. Notre manière d'opérer n'est donc qu'approximative et les chiffres doivent subir une petite correction.

Pour obtenir le poids relatif de l'ozone dans nos diverses expériences, nous avons fait une solution de 1 gramme d'iodure de potassium dans

un litre d'eau distillée, afin que chaque centimètre cube d'eau contint un milligramme d'iodure de potassium.

Ensuite nous avons pris 100 centimètres cubes d'oxygène ozoné que nous avons agité fortement avec quelques centimètres cubes — par exemple, avec 30 cent. cubes — de la solution d'iodure de potassium. A l'instant même, nous vîmes la couleur changer; quand nous eûmes le moment venu où tout l'ozone était absorbé pour la libération de l'iode, nous avons titré cette solution par celle de l'hyposulfite de soude.

Après la lecture de la burette, nous avons ajouté peu à peu à la solution titrée quelques gouttes d'acide chlorhydrique, fortement dilué d'eau distillée. Cet acide décompose l'iodate de potasse ou de soude, et donne de l'iode libre dans la solution, comme l'indique la formule suivante:



Cette formule nous apprend en même temps qu'on ne doit tenir compte que de la sixième partie de l'iode, éliminé de cette manière.

Une seconde titration nous indiqua cette quantité d'iode provenant de l'iodate, l'addition des deux nombres nous donna le titre de l'ozone, évalué en milligrammes d'iode.

## V.

Reste à faire un calcul des plus faciles pour avoir le poids de l'ozone et le titre de l'oxygène ozoné. Et cependant ce calcul si facile nous créa des embarras extrêmes, car, pour arriver à un résultat exact, on doit connaître la densité et l'équivalent chimique de l'ozone.

Il semble ressortir des expériences de M. SORET, décrites dans les Annales de chimie et de physique (livraison de Janvier 1866), que la densité de l'ozone ne diffère pas sensiblement de 1,5, celle de l'oxygène ordinaire étant prise pour unité de comparaison. Nous adopterons cette densité, car nous n'oserions tirer aucun résultat des expériences que nous

avons faites dans cette voie. Nos expériences étaient basées sur l'usage que nous avons fait de l'appareil de M. BUNSEN, modifié par SCHELLING. On sait que cet appareil se fonde sur la loi physique, que quand deux gaz s'échappent par des ouvertures fort petites, percées dans des lames de métal, de platine, par exemple, les vitesses d'écoulement sont entre elles en raison inverse des racines carrées des densités des gaz. Et si la densité d'un gaz est en raison inverse du carré de sa vitesse d'écoulement, cette densité est en même temps en raison directe du carré du temps, durant lequel a lieu cet écoulement. Si les gaz qu'on veut comparer ont une température différente, il y a une correction à faire, qu'on peut éviter en opérant dans des conditions identiques. On sait que la construction de l'appareil est telle, qu'on fait toutes les expériences sous une même pression.

Pour savoir si la densité de l'ozone diffère notablement de celle de l'oxygène ordinaire, nous avons fait une série d'expériences avec cet appareil, que nous avons modifié de manière à ce que l'ozone ne pût être en contact qu'avec le verre et la lame de platine.

Dix observations donnèrent pour le temps d'écoulement de l'air atmosphérique 544 secondes; en remplaçant l'air par l'oxygène ozoné, on obtint 573 secondes. Ce nombre est la moyenne de 8 observations, sans que pour cela nous osions affirmer que cette moyenne soit rigoureusement exacte; la différence peut aller jusqu'à une demi-seconde.

Nous pouvons donc poser l'équation suivante: la vitesse d'écoulement de l'air est à la vitesse d'écoulement de l'oxygène ozoné  $= \sqrt{1} : \sqrt{x}$ , ou, en substituant les nombres,

$$544^2 : 573^2 = 1 : x;$$

$$x = 1,109.$$

Si nous admettons une déviation d'une demi-seconde, nous aurons pour les extrêmes:

$$543,5^2 : 573,5^2 = 1 : x$$

$$x = 1,1134, \text{ et}$$

$$544,5^2 : 572,5^2 = 1 : x$$

$$x = 1,1055;$$

ou, prenant la moyenne des deux extrêmes,  $x = 1,1099$ .

Nous avons titré l'oxygène ozoné dont nous nous sommes servi, d'après la méthode décrite et partant de l'hypothèse que l'équivalent chimique de l'ozone est le même que celui de l'oxygène ordinaire. Supposant que la densité de l'ozone ne diffère pas sensiblement de 1,658, nous avons trouvé que notre oxygène ozoné contenait 1,46 pour cent d'ozone; cela posé, voici comment nous trouvons la densité de l'ozone:

1000—9,733 = 990,267 centim. cubes d'oxygène	
ordinaire pèsent . . . . .	1 <sup>er</sup> ,4159
le poids de 9,733 centim. cubes d'ozone, contenu	
dans l'oxygène ozoné, est de . . . . .	0 <sup>es</sup> ,0208
ce qui donne, en poids, pour 1000 centim. cubes	
de cet oxygène ozoné. . . . .	1 <sup>er</sup> ,4367
1000 centim. cubes d'air atmosphérique pèsent,	
selon REGNAULT. . . . .	1 <sup>er</sup> ,293187

Par la division de ces deux derniers nombres on trouve 1,111 pour la densité de notre oxygène ozoné.

Ce nombre ne diffère pas sensiblement de la moyenne trouvée 1,1099, et, si cette moyenne est exacte, on peut conclure que l'hypothèse qui vent que la densité de l'ozone soit 1,658, s'accorde avec la réalité; la différence est beaucoup plus grande, quand on considère les extrêmes 1,1134 et 1,11055, qui tendent à se confondre avec la densité de l'oxygène ordinaire; on pourra, d'après cela, se faire une idée des difficultés que présentent ces sortes de recherches.

L'idée nous vint encore de modifier d'une autre manière l'appareil de RUSSÉN; celui qui a fait usage de cet appareil, reconnaîtra avec nous qu'il est extrêmement difficile d'assigner le moment précis, où la veine liquide ascendante touche les divisions successives du tube. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé à remplacer l'eau, qui chasse le gaz, par le mercure, métal liquide à surface réfléchissante.

A une certaine distance de l'appareil, on installe deux lunettes, en ayant soin que les axes de celles-ci soient parallèles et dans le même plan vertical. Un binoche pourrait à la rigueur servir à cet usage.

Supposé que l'appareil de MUSEN soit placé dans le prolongement de l'axe des lunettes, si on ouvre le robinet qui permet au gaz de sortir par l'orifice de la lame de platine, et qu'on applique l'œil à l'oculaire de la lunette inférieure, on voit bientôt apparaître dans le champ de la lunette la surface du mercure, qui réfléchit quelque objet placé à distance. On note cet instant à l'aide d'un chronographe électrique, semblable à celui qu'emploient les astronomes. Ceci fait, on observe à travers la lunette supérieure, attendant le moment précis, où la surface réfléchissante apparaît dans le champ de la vision, et donne l'image d'un autre objet; on note encore ce temps, de la manière décrite. L'intervalle entre les deux instants est le temps employé par la surface du mercure à parcourir l'espace qui sépare les deux divisions du tube. Quoique ce système puisse donner lieu à quelques erreurs, il est néanmoins facile de mesurer la centième partie d'une seconde. Le temps nous a manqué pour faire cette expérience, ce que nous regrettons d'autant plus, qu'un physicien amateur avait obligeamment mis à notre disposition un appareil assez complet.

## VI.

La discussion de l'équivalent chimique de l'ozone nous mènerait fort loin, si nous voulions donner une critique historique des voies qu'on a suivies pour le déterminer. Laissons là pour un instant toutes ces observations, et raisonnons un peu. Un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène donnent en se combinant deux volumes de vapeur d'eau; si, avant que cette combinaison se fasse, nous soumettons ce volume d'oxygène à l'influence d'une forte pile électrique, nous obser-

vons une contraction de volume, tandis que le poids reste rigoureusement le même. Et comme la densité est en raison inverse du volume, elle aura subi une certaine augmentation, correspondant à la diminution de volume. Si nous étions assez heureux de transformer le volume entier d'oxygène en ozone, nous trouverions une densité de 1,5, un volume de  $\frac{2}{3}$ , ce qui s'accorde avec la règle que le produit de la densité et du volume est une constante ( $M = V \times D$ ). Dans cette hypothèse  $\frac{2}{3}$  de volume d'ozone, ayant le poids de 1 volume d'oxygène ordinaire, se combinerait avec 2 volumes d'hydrogène, pour former encore 2 volumes de vapeur d'eau. Un volume d'oxygène, pesant 8, se combine à 2 volumes d'hydrogène, pesant 1 ;  $\frac{2}{3}$  volume d'ozone, pesant  $\frac{2}{3} \times 1\frac{1}{2} = 8$ , se combinerait à 2 volumes d'hydrogène du poids de l'unité. Par conséquent l'équivalent chimique de l'ozone ne peut être autre que celui de l'oxygène ordinaire. M. SCHÖENBEIN qui a si gracieusement satisfait à notre appel, se prononce aussi pour l'affirmative; selon lui l'équivalent de l'ozone doit être exprimé par 8, si celui de l'hydrogène est désigné par l'unité.

Nous faisons observer ici que les expériences que nous décrivons plus loin conservent toutes leur valeur, quand même dans la suite on trouverait que l'équivalent chimique et la densité de l'ozone diffèrent des nombres adoptés. Rien de plus facile d'ailleurs que de réformer les calculs d'après d'autres données.

## VII.

Pour savoir si la chaleur de combustion d'un corps consumé par l'ozone est autre que celle de ce corps brûlé sous l'influence de l'oxygène ordinaire, nous avons fait quelques séries d'observations. Le nombre des corps soumis à l'expérience a été restreint, il est vrai, mais si nous

trouvons un nombre différent de calories, et si, en même temps, nous pouvons expliquer la cause de cette différence, l'analogie nous conduira à admettre que d'autres corps doivent présenter un phénomène semblable. Les expériences mettent hors de doute que cela ait lieu effectivement.

Nous avons commencé par brûler l'hydrogène sous l'influence d'un oxygène plus ou moins fortement ozoné. Notre calorimètre était construit exactement de la même manière que dans les expériences avec l'oxygène ordinaire; les lectures se faisaient d'une manière analogue; les corrections ne différaient aucunement de celles admises précédemment. Les résultats de ces expériences sont contenus dans la table suivante, dressée sur un plan semblable à celle qui reproduit les expériences avec l'oxygène ordinaire; seulement on y trouve une colonne donnant le titre de l'oxygène ozoné.

NUMÉROS D'ORDRE	DURETÉ DE L'EXPÉRIENCE.		TEMPÉRATURE DE L'EXPÉRIENCE EN- VELOPPANTE.		GAZ		LECTURE	LECTURE	TITRE DE L'OXYGÈNE OXYGÈNE.
	DU	DE	DU	DU	HYDROGÈNE	DE HA-	DU HA-	DU HA-	
	min.	second.	degr.	degr.	cent. cubes.	m. m.	m. m.	m. m.	
23	12	10	18,02	22,40	1750	71	767,1	1 : 137	
24	13	04	18,02	22,68	1881	72	766,8	1 : 122	
25	14	6	18,06	23,04	2042	72	766,8	1 : 125	
26	14	3	18,11	23,11	2036	71	766,7	1 : 111	
27	11	2	17,55	21,45	1583	73	766,8	1 : 97	
28	13	59	17,45	22,39	2015	72	766,9	1 : 104	
29	14	1	17,45	22,40	2021	72	766,9	1 : 87,4	
30	14	51	17,50	22,78	2137	71	766,9	1 : 85,5	
31	14	29	17,51	22,66	2089	69	766,9	1 : 50,9	
32	13	49	17,51	22,36	1992	69	766,9	1 : 61,4	
33	13	7	19,01	23,39	1885	71	752	1 : 53,7	
34	14	2	19,03	23,83	2011	70	752	1 : 53,6	
35	14	58	19,03	24,13	2123	68	752	1 : 53,6	
36	12	47	19,01	23,40	1845	73	752	1 : 52,4	
37	12	31	18,85	23,09	1801	73	752	1 : 52,4	
38	13	4	18,61	23,10	1874	71	752,1	1 : 52,4	
39	14	7	18,61	23,40	2025	72	752,1	1 : 61	
40	11	44	18,22	22,44	1704	72	774	1 : 61	
41	14	9	18,22	23,31	2036	70	774,3	1 : 61,3	
42	13	34	18,23	23,03	1945	67	774,3	1 : 60,5	
43	13	6	18,31	23,05	1883	68	774,3	1 : 60,4	
44	12	27	18,36	22,68	1793	68	774,2	1 : 55,3	
45	12	28	18,44	22,95	1795	69	774,2	1 : 52,1	
46	13	37	17,72	22,59	1958	74	774,2	1 : 50,8	
47	14	55	17,61	22,94	2146	72	774,2	1 : 50,7	
48	11	59	17,63	21,91	1722	71	774,3	1 : 50,7	

C'est d'après ces nombres que nous avons calculé les unités de chaleur, et que nous avons pu dresser la table suivante :



NUMÉROS D'ORDRE.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THER- MOMÈTRE DU BAIN ET CELUI DE L'ENVIRONNEMENT ENVELOPPANTE.	POIDS DE GAZ HYDROGÈNE, REDUIT À 0° ET 760 MM.	MASSE VÉRIFIÉE TOTALE.	CORRECTION DE CETTE MASSE.	CNTES DE CHALEUR, DE- DITES DE L'EXPÉRIENCE.
	degr.	gr.	gr.	gram.	
23	4,458	0,1244	962,21	1,15	34461
24	4,747	0,1326	963,43	1,22	34492
25	5,087	0,1440	964,77	1,34	34477
26	5,111	0,1431	966,11	1,34	34510
27	3,963	0,1111	967,14	1,03	34499
28	5,049	0,1417	968,45	1,31	34517
29	5,055	0,1423	969,76	1,31	34529
30	5,401	0,1521	970,86	1,40	34477
31	5,260	0,1480	972,24	1,38	34555
32	4,956	0,1397	973,65	1,41	34545
33	4,469	0,1265	974,82	1,17	34517
34	4,901	0,1366	962,33	1,27	34529
35	5,219	0,1459	963,68	1,35	34473
36	4,474	0,1252	964,85	1,17	34481
37	4,320	0,1209	965,97	1,12	34516
38	4,578	0,1282	967,16	1,19	34541
39	4,897	0,1376	968,44	1,28	34476
40	4,294	0,1207	969,56	1,12	34492
41	5,195	0,1448	962,39	1,34	34531
42	4,903	0,1370	963,67	1,28	34489
43	4,727	0,1323	964,89	1,22	34477
44	4,405	0,1261	966,06	1,17	34538
45	4,498	0,1261	967,23	1,17	34503
46	4,965	0,1394	968,53	1,30	34499
47	5,450	0,1531	969,95	1,42	34536
48	4,359	0,1228	971,08	1,13	34472

Cette table n'exige guère d'explication; dans la deuxième colonne se trouve indiquée la différence entre le thermomètre du bain et celui de

l'enceinte enveloppante; on ne trouve pas ces nombres par la simple soustraction: ils ont subi une correction pour le refroidissement, comme cela a été indiqué antérieurement. Le poids de l'hydrogène brûlé se trouve dans la troisième colonne; ce poids a dû subir une correction, parce que nous avons opéré avec un hydrogène humide, saturé de vapeur d'eau. Le gaz, en outre, a été réduit à  $0^{\circ}$  et 760mm. La masse échauffée totale a dû subir une correction analogue, car cette masse s'augmentait de tout le poids de l'eau formée par la combustion de l'hydrogène. Nous avons donné cette correction dans la cinquième colonne, mais nous prions d'observer que dans la 44<sup>ème</sup> observation et les suivantes le nombre de grammes d'eau, dû à cette correction doit être ajouté au poids total, tandis que dans les observations qui précèdent cette addition a été faite. Qu'on veuille bien se contenter de cette indication et qu'on nous permette de ne pas refaire cette table pour une faute si minime. Dans la dernière colonne sont notées les calories ou les unités de chaleur que dégage un gramme d'hydrogène, brûlant sous l'influence d'un oxygène plus ou moins fortement ozoné. La dernière colonne de la table précédente contient le titre de cet oxygène ozoné.

Voyons, enfin, ce que nous apprennent ces expériences. La moyenne des unités de chaleur que dégage dans ce cas un gramme d'hydrogène est de 34505, par conséquent excède de 43 unités de chaleur,  $34505 - 34462 = 43$ , la moyenne obtenue auparavant quand l'hydrogène ne rencontre pour se combiner que de l'oxygène ordinaire. Ayant titré l'oxygène ozoné des diverses expériences, nous avons trouvé qu'en moyenne la 64,6 partie de cet oxygène a été véritablement de l'ozone. La différence de 43 unités serait 64,6 fois 43, si l'oxygène ozoné n'était pas un mélange qui ne contient que sa 64,6 partie d'ozone. L'ozone qui se combine avec l'hydrogène dans l'acte de la combustion, donne par conséquent  $64,6 \times 43 = 2781,8$  calories, et comme un gramme d'hydrogène se combine avec huit grammes d'oxygène pour former de l'eau, le nombre 2781,8 doit être divisé par 8, pour obtenir le nombre de calories que dégage un gramme d'ozone, en repassant à l'état d'oxygène ordinaire. Cette division nous donne 347,7 pour le nombre à obtenir.

## VIII.

La combustion de l'hydrogène peut avoir lieu en vase clos; si les produits de la combustion sont aëriiformes, la chambre dans laquelle cette opération a lieu, doit offrir une sortie à ces gaz. Pour remédier à cet inconvénient nous avons adapté à notre calorimètre un serpentín. Ce dernier donne par une ouverture dans la chambre à combustion, tandis que l'autre extrémité sort du calorimètre, pour évacuer les produits gazeux.

Le serpentín est en cuivre rouge et pèse 77<sup>gr</sup>,44; quand on multiplie ce poids par la chaleur spécifique du cuivre, 0,095, on a 7<sup>gr</sup>,357 à ajouter à la masse d'eau échauffée; mais comme le serpentín plonge dans l'eau du calorimètre, il occupe la place d'une certaine quantité de cette eau, qu'il faut soustraire de la masse totale. Après avoir fait cette addition et cette soustraction nous avons trouvé que la masse d'eau présentait invariablement le poids de 924 grammes. L'oxygène, soit ordinaire, soit ozoné, arrivait par le même tube, qui lui servait de conduit dans les expériences précédentes.

L'oxyde de carbone a été le premier corps brûlé, donnant des produits de combustion aëriiformes. Pour préparer l'hydrogène, nous avons besoin d'un zinc bien pur; pour l'obtenir nous avons réduit l'oxyde de zinc à l'état métallique, en le chauffant avec le charbon végétal. Dans cette opération il y avait dégagement d'oxyde de carbone, qu'on ne laissait pas s'échapper, mais qu'on recueillait et conduisait à travers de la potasse caustique, dissoute dans l'eau. La potasse absorbait l'acide carbonique qui se trouvait mêlé à l'oxyde de carbone.

D'autres fois nous préparions ce gaz au moyen de l'acide carbonique que nous faisions passer sur des charbons incandescents, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge; mais la méthode la plus facile est sans contredit, celle qui donne l'oxyde de carbone sans qu'on ait recours à l'échauffement intense. Pour cela nous avons mêlé de l'acide oxalique

bien sec à cinq ou six fois son poids d'acide sulfurique concentré. Exposé à une chaleur modérée, cet oxyde se décompose en oxyde de carbone et en acide carbonique; celui-ci est absorbé par la lessive de potasse, et l'oxyde pur est conduit dans le réservoir pour y être brûlé au moyen de l'oxygène.

Comme il résulte des expériences de MM. FAVRE et SILBERMANN que la combustion de l'oxyde de carbone à l'état de pureté présente trop de difficultés, nous l'avons mélangé avec une certaine quantité d'hydrogène.

Quelle a été la quantité d'hydrogène mélangé? Pour le savoir, MM. FAVRE et SILBERMANN employèrent l'analyse chimique, mais comme l'analyse quantitative n'est pas chose bien facile, et, qu'en outre, cette analyse n'est pas exempte d'erreurs, nous avons préféré la mesure exacte du volume d'hydrogène, ajouté à l'oxyde de carbone. Nous avons donné plus haut les raisons de cette préférence; elles sont encore valables pour le sujet qui nous occupe maintenant. Nous avions un tube de verre, d'un diamètre assez large pour pouvoir contenir exactement 200 centimètres cubes; nous avons rempli ce tube d'oxyde de carbone, que nous avons fait écouler dans le flacon de MARIOTTE; quand ce dernier contenait 600 centimètres cubes, ou trois fois le volume du tube, nous y avons ajouté 400 centimètres cubes d'hydrogène pur ou deux fois la contenance du tube. Nous avons répété plusieurs fois cette opération, et de cette manière nous avons obtenu un mélange exact de 3 parties d'oxyde de carbone et de 1 partie d'hydrogène. Nous avons opéré avec ce mélange comme si c'était de l'hydrogène pur; nous avons rempli la chambre à combustion d'oxygène ou d'ozone, puis nous y avons fait entrer ce mélange qui fut allumé de la manière connue.

Nous observons le thermomètre au commencement et à la fin de chaque opération; le degré de chaleur obtenu, et le volume d'oxyde de carbone et d'hydrogène brûlés, nous permettaient de calculer le nombre de calories, tandis que les indications du baromètre et du manomètre, nous servaient à réduire ce volume brûlé à 0° et 760mm.; nous avons eu soin de prendre note des corrections nécessaires pour l'humidité entraînée et pour l'eau qui se formait durant la combustion.

Supposons, par exemple,  $V^{\circ}$  le volume du gaz brûlé à 0° et 760mm;

$V'$  le volume du gaz, comme l'indique le flacon de MARIOTTE;  $p$  la lecture du baromètre;  $p'$  la pression évaluée en mercure sous laquelle s'écoule le gaz, on obtient :

$$V^o = \frac{3000}{760} \times \frac{V' (p + p')}{3000 + 11t};$$

dans cette formule  $t$  indique le degré de chaleur ou la température du local, où se font les observations.

Connaissant le volume  $V^o$ , un calcul des plus faciles donne le volume et par conséquent le poids de l'oxyde de carbone et celui de l'hydrogène contenus dans le mélange. En brûlant, ce gaz élève la température du calorimètre d'un nombre de degrés qu'on peut observer; ce nombre doit être corrigé de la manière connue, pour écarter l'artifice de RUMFORD, et sans que pour cela on néglige le refroidissement. Par l'observation directe, on connaît le poids de l'eau échauffée; on effectue la correction nécessitée par l'eau, qui se forme durant la combustion.

Après avoir balayé la chambre à combustion par un courant d'oxygène pur et en fixant soit l'eau, soit l'acide carbonique formés, ainsi que l'oxyde de carbone échappé à la combustion, on calcule exactement le poids de l'oxyde de carbone et celui de l'hydrogène, brûlés dans la chambre à combustion; on soustrait alors les calories dues à la combustion de l'hydrogène, et l'on trouve celles produites par la combustion de l'oxyde de carbone.

La table suivante contient les éléments d'une série d'expériences :

NUMÉROS D'ORDRE.	DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	LECTURE DU CATHÉTOMÈTRE.		LECTURE DU MANOMÈTRE OU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU BAROMÈTRE.	VOLUME DU GAZ RÉGÉ, CORRIGÉ DE L'EFFET DE L'HUMIDITÉ ET RÉDUIT À 0° ET 760 MM.
		TEMPÉRATURE DE L'ENCAINTE ENVELOPPANTE.	TEMPÉRATURE DU BAIN.			
49	8 22	18°,16	28°,04	70	766,2	3033
50	8 23	18,16	28,00	70	766,1	3023
51	8 32	18,16	28,13	71	766,2	3068
52	8 24	17,04	26,90	70	752,6	3051
53	7 59	17,04	26,53	72	752,6	2917
54	8 17	17,04	26,75	72	752,3	3013
55	8 17	18,22	27,96	71	751,0	3010
56	8 19	18,22	27,97	70	751,2	3023
57	8 24	17,43	27,28	70	764,3	3030
58	8 16	17,42	27,23	71	764,3	3024
59	8 15	17,42	27,19	71	764,3	3017
60	8 18	17,42	27,32	70	766,0	3022
61	8 22	17,40	27,23	70	766,5	3038
62	8 20	18,16	27,93	72	766,5	3028
63	8 29	18,15	28,15	72	771,1	3061
64	8 14	18,26	28,16	72	771,1	3047
65	8 21	18,26	28,07	72	771,1	3042

NUMÉROS D'ORDRE.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THER- MOMÈTRE DU BAIN ET CELUI DE L'ENCAINTE EN- VELOPPANTE, CORRIGÉE DE L'EFFET DU RE- FROIDISSEMENT.	POIDS DE GAZ RÉGÉ.	POIDS DE L'OXYGÈNE DE CARBONE, ÉCHAUFFÉ À LA CONDITION.	POIDS DE L'OXYGÈNE DE CARBONE RÉGÉ.	POIDS DE L'HYDROGÈNE RÉGÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COM- BUSTION DE L'OXYGÈNE DE CARBONE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES AU COM- BUSTION DE L'HYDROGÈNE RÉGÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COM- BUSTION DE 1 GRAMME D'OXYGÈNE DE CARBONE.
49	9°,976	2,925	0,007	2,851	0,06769	6885	2333	2415
50	9,948	2,915	0,007	2,841	0,06751	6866	2326	2417
51	10,063	2,959	0,012	2,879	0,06849	6938	2360	2411
52	9,943	2,942	0,008	2,868	0,06841	6840	2348	2385
53	9,57	2,813	0,006	2,742	0,0651	6600	2243	2407
54	9,52	2,903	0,013	2,823	0,06725	6744	2317	2389
55	9,831	2,902	0,009	2,827	0,0671	6770	2314	2395
56	9,846	2,916	0,005	2,844	0,06751	6771	2327	2381
57	9,922	2,922	0,011	2,844	0,06764	6837	2331	2404
58	9,908	2,915	0,01	2,839	0,06751	6829	2326	2405
59	9,87	2,91	0,006	2,837	0,06733	6800	2320	2397
60	9,855	2,914	0,004	2,843	0,06742	6783	2323	2386
61	9,927	2,93	0,007	2,856	0,06777	6837	2336	2394
62	9,87	2,92	0,008	2,845	0,0676	6791	2329	2387
63	10,134	2,952	0,012	2,872	0,06832	6910	2354	2406
64	9,981	2,939	0,009	2,862	0,068	6877	2345	2403
65	9,915	2,934	0,008	2,859	0,0679	6819	2342	2385

Nous avons noté dans cette table les nombres observés et les nombres que nous en avons déduits. Les degrés qui expriment la température du bain ont à subir une petite correction pour le refroidissement, comme nous l'avons dit plus haut, où l'on trouve une petite table qui facilite ce calcul. Le volume du gaz est exprimé en centimètres cubes; il est corrigé de l'effet de l'humidité et réduit à 0° et 760 millimètres de pression barométrique.

La combustion de l'oxyde de carbone n'a pas été totale; il s'en échappait une petite quantité, mais cette minime portion ne fut pas négligée; l'oxyde de cuivre incandescent la changea en acide carbonique qui fut fixé par la potasse caustique et pesé. On multiplia le poids obtenu par 14:22, et les nombres obtenus figurent dans la table.

MM. FAVRE et SILBERMANN ne donnent que deux expériences pour trouver le nombre de calories que dégage 1 gramme d'oxyde de carbone; les trois expériences de M. DULONG diffèrent notablement de celles des physiciens cités, et, comme il était à prévoir que le nombre de calories, résultant de la combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène ozoné, ne différerait pas notablement du nombre obtenu par la combustion dans l'oxygène ordinaire, nous tenions à préciser autant que possible le nombre exact de calories, quand 1 gramme d'oxyde de carbone se combine avec l'oxygène ordinaire.

Dans ce but, nous avons fait 17 expériences, avec autant d'exactitude qu'il était en notre pouvoir de le faire. Ces expériences nous ont donné le nombre rond de 2398 calories, dégagées par 1 gramme d'oxyde de carbone.

Ce nombre diffère de 4,7 unités de celui qui a été obtenu par MM. FAVRE et SILBERMANN — la moyenne de M. DULONG est de 3236 calories —; mais comme notre moyenne ne s'écarte pas sensiblement des nombres obtenus par chaque opération isolée, nous avons la confiance que nous sommes tout près de la vérité.

Dans le calcul, nous avons fait usage du nombre 34462 pour exprimer les calories que dégage 1 gramme d'hydrogène par sa combinaison avec l'oxygène ordinaire. Ce nombre, dû à MM. FAVRE et SILBERMANN, nous l'avons trouvé confirmé par l'observation.

Les observations suivantes sont faites à l'aide d'ozone:

NOMBRES D'ORDRE.	DIREL DE L'EXPÉRIENCE.	LECTURE DU CATHEROMÈTRE.		LECTURE DU MANOMÈTRE DU FLACON DE MARIOTTE.	LECTURE DU BAROMÈTRE.	TITRE DE L'OXYGÈNE.	VOLUME DU GAZ RÉGUL. CORRIGÉ DE L'EFFET DU L'HUMIDITÉ ET RÉDUIT À 0° ET 760 MM.
		TEMPÉRATURE DE L'ENCRANTE ENVELOPPANTE.	TEMPÉRATURE DU BAIN.				
	min second			mm.	mm.		cent cubes.
66	8 6	18°,53	28°,73	66	769,4	1:61	3142
67	8 10	18,53	28,77	66	769,4	1:60,5	3167
68	8 8	18,47	28,76	65	769,4	1:61	3157
69	8 5	18,46	28,60	71	769,3	1:59	3132
70	8 4	17,21	27,34	72	751,2	1:62	3125
71	8 7	17,27	27,47	68	751,1	1:62	3153
72	8 20	17,28	27,80	67	751,1	1:62,5	3261
73	8 15	17,11	27,52	67	751,2	1:62	3206
74	8 6	19,04	29,26	64	759,8	1:57	3149
75	8 31	19,01	29,49	69	759,8	1:57	3297

Un calcul élémentaire nous donne les nombres consignés dans la table suivante:

NOMBRES D'ORDRE.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THER- MOMÈTRE DU BAIN ET CELUI DE L'ENCRANTE EN- VELOPPANTE, COR- RIGÉ DE L'EFFET DU RE- FROIDISSEMENT.	POIDS DU GAZ BRÛLÉ.	POIDS DE L'OXYDE DE CARBONE, ÉCHAPPÉ À LA COMBUSTION.	POIDS DE L'OXYDE DE CARBONE BRÛLÉ.	POIDS DE L'HYDROGÈNE BRÛLÉ.	UNITES DE CHALEUR DUES À LA COM- BUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE.	UNITES DE CHALEUR DE- DUITES DE L'HYDROGÈNE BRÛLÉ.	UNITES DE CHALEUR DUES À LA COM- BUSTION DE 1 GRAMME D'OXYDE DE CARBONE.
	°.	gr	gr	gr.	gr.			
66	10°,32	3,030	0,013	2,947	0,0701	7117	2419	2415
67	10,365	3,054	0,009	2,975	0,0707	7137	2441	2399
68	10,409	3,044	0,010	2,964	0,0704	7090	2428	2392
69	10,262	3,020	0,014	2,937	0,0699	7069	2413	2407
70	10,149	3,014	0,012	2,933	0,0697	6972	2406	2377
71	10,32	3,041	0,011	2,960	0,0703	7107	2429	2401
72	10,655	3,145	0,019	3,054	0,0727	7336	2509	2402
73	10,544	3,092	0,017	3,014	0,0715	7273	2470	2413
74	10,344	3,037	0,009	2,958	0,0703	7132	2426	2411
75	10,594	3,107	0,018	3,016	0,0736	7253	2540	2405



Voyons ce que nous apprennent ces observations. La table est dressée à peu près comme la précédente et elle exige à peine un commentaire. Nous avons commencé, comme de coutume, à lire les thermomètres et à corriger la différence pour l'effet du refroidissement; pour cela, nous avons eu recours à la petite table, citée déjà plusieurs fois, et nous avons noté la durée de chaque expérience. Lorsque nous avons ensuite mesuré exactement le volume du gaz brûlé, celui-ci devait être encore corrigé pour l'effet de l'humidité et réduit à 0° et 760mm. de pression barométrique. Dans la première partie de la table se trouve une colonne, où l'on a noté le titre de l'oxygène ozoné; on trouve dans la seconde partie les poids des gaz brûlés ou échappés à la combustion. Le calcul nous a donné ensuite les unités de chaleur dues à la combustion de l'hydrogène du mélange des gaz; pour effectuer ce calcul, il était nécessaire de prendre en considération le titre de l'oxygène ozoné, employé dans chaque expérience particulière; faute de nombre plus concluant, nous nous sommes servi de 347,7 pour désigner la chaleur que dégage 1 gramme d'ozone, passant à l'état d'oxygène ordinaire; ce nombre a été déduit des expériences faites avec l'hydrogène.

Dans la dernière colonne se trouvent les unités de chaleur dues à la combustion de 1 gramme d'oxyde de carbone. La moyenne de ces unités de chaleur est de 2402,2; elle diffère de la moyenne, 2398, trouvée antérieurement. Cette différence de 4,2 unités provient de ce que l'oxygène ozoné s'est transformé en oxygène ordinaire; 14 grammes d'oxyde de carbone exigent 8 grammes d'oxygène pour former de l'acide carbonique. En brûlant dans l'oxygène ordinaire, un gramme d'oxyde de carbone dégage 2398 calories; si cette combustion se fait au moyen d'oxygène qui contient sa 60,4 partie d'ozone — la moyenne de nos expériences dans ce cas nous donne pour titre de l'oxygène ozoné 1: 60,4 —, l'effet produit est de 2402,2 calories. Cette différence de 4,2 calories sur 4:7 grammes d'oxygène ozoné (à raison de 1: 60,4) donne  $\frac{1}{7} \times 60,4 \times 4,2 = 443,94$  calories, pour la transformation de 1 gramme d'ozone en oxygène ordinaire.

Ce nombre de 444 diffère notablement de celui de 347,7, trouvé par la

combustion de l'hydrogène. Toutefois, il ne faut pas oublier que les expériences faites avec l'oxyde de carbone ne sont pas des plus propres à vider la question: 8 grammes d'oxygène suffisent pour brûler 14 gr. d'oxyde de carbone, tandis que dans la formation de l'eau ces 8 grammes se combinent à un seul gramme d'hydrogène:

14 gr. CO + 8 gr. O donnent  $14 \times 2398 = 33572$  calories.

14 " " + " " O " " 33572 +  $8 \times 347,7$  "

1 " H + " " " " " 34462 +  $8 \times 347,7$  "

Dans ce cas la différence moyenne tend à se confondre avec les inexactitudes d'observation, qu'on ne peut éviter dans ces sortes d'expériences. Il y a plus: un centimètre cube d'hydrogène de plus ou de moins a sur le résultat final une influence beaucoup plus grande qu'un même volume de CO. Nous avons, enfin, calculé le nombre de calories que dégage la quantité d'hydrogène mesurée dans chaque expérience, en nous basant sur le nombre 34462 de MM. FAVRE et SILBERMANN, tandis que nous même nous avons trouvé 34464. Nous avons titré l'ozone aussi exactement que possible, mais rien ne nous assure que nous n'ayons pas commis d'inexactitude dans cette opération si délicate. Pour tous ces motifs nous aimerions mieux adopter le nombre 347,7 que le nombre 444, pour exprimer les calories que dégage l'ozone en passant à l'état d'oxygène ordinaire.

Les résultats obtenus par le gaz des marais méritent une confiance beaucoup plus grande que ceux qu'a donnés l'oxyde de carbone. Pour obtenir le gaz hydrogène protocarbone, nous avons procédé de la manière suivante:

Quand on chauffe de l'acétate de soude avec de l'hydrate de potasse, l'acide acétique se décompose, et il y a formation de carbonate de soude, de carbonate de potasse et d'une combinaison de l'hydrogène avec le carbone, C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, qu'on a coutume de désigner sous le nom de gaz des marais:



Si l'hydrate de potasse contient une trop grande quantité d'eau, on le mélange avec un peu de chaux en poudre.

Le mélange que nous avons presque constamment préféré pour développer l'hydrogène protocarboné était composé de :

40 parties d'acétate de soude cristallisé,  
40 " d'hydrate de potasse,  
60 " de chaux pulvérisée.

Le brûleur de BUNSEN donnait la chaleur nécessaire pour le dégagement du gaz, qui a été recueilli sur l'eau.

Pour avoir la certitude que le gaz obtenu était de l'hydrogène protocarboné, sans mélange d'autres gaz, nous avons conduit cette substance aériforme à travers une lessive de potasse, puis à travers l'acide sulfurique étendu; un lavage à l'eau distillée termina l'opération, et nous avons observé que le volume primitif avait diminué. Mélangé à l'oxygène pur, le gaz donna par la déflagration, de l'acide carbonique et de l'eau, de sorte qu'après que l'étincelle électrique eut passé, le gaz restant était absorbable par une solution de potasse caustique. La difficulté de cette méthode eudiométrique nous engagea à faire une expérience avec l'éponge de platine et l'addition d'une certaine quantité d'hydrogène.

Comme MM. FAVRE et SILBERMANN trouvèrent un excédant de quelques milligrammes d'hydrogène dans ce gaz, c'est-à-dire, qu'il ne répondait pas exactement à la formule  $C^2H^4$ , et qu'ainsi ils avaient à faire une correction, en supposant cet excédant d'hydrogène préexistant à l'état libre, nous avons répété leurs expériences avec la plus scrupuleuse exactitude.

Nous donnons à la page suivante les résultats de nos expériences. Notre moyenne de 13081,2 calories, dégagées par la combustion de 1 gramme de gaz des marais, diffère de 18,2 unités de celle qu'ont obtenue les physiciens cités. D'où cela vient-il? Nous ne saurions le dire, car l'analyse chimique, faite avec toutes les précautions imaginables, nous a donné exactement le rapport théorique entre l'hydrogène et le carbone. Quoi qu'il en soit, cette différence n'aura pas une influence notable sur nos expériences avec l'oxygène ozoné, car nous nous sommes servi de la même méthode pour préparer le gaz des marais dans les expériences ultérieures, et l'analyse nous a conduit aux mêmes nombres.

NOMBRES D'ORDRE.	DI-RE DE L'EXPERIENCE.	TEMPERATURE DE L'ENCEINTE ANTÉRIEURE.	TEMPERATURE DE L'EAU.	LECTURE DU MANOMÈTRE.	LECTURE DU BAROMÈTRE.	VOLUME DU GAS BRÛLÉ. CORRIGÉ DE L'EFFET DE L'HUMIDITÉ ET RÉDUIT À 0° ET 760 MM.	POLY- DE GAS BRÛLÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DITES À LA COMBUS- TION DU GAZ POUR MARIN.	UNITÉS DE CHALEUR DITES A LA COMBUS- TION DU GAZ GRAMME DE GAS C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> .
76	6 27	17° 55	28° 17	68	772.2	1042	PT.	9909	13065
77	6 16	17 55	17 87	68	772.3	1013	0,7574	9629	13091
78	6 24	17 51	28 02	64	772.3	1032	0,7496	9806	13082
79	6 4	16 74	26 78	68	765.4	984	0,7150	9348	13077
80	6 2	16 73	26 64	70	765.4	973	0,7066	9236	13071
81	6 17	16 73	27 11	70	765.3	1019	0,7401	9682	13081
82	6 37	18 25	27 43	69	775.2	902	0,6551	8571	13083
83	6 17	18 24	26 88	68	775.1	848	0,6160	8057	13079
84	6 49	17 95	27 42	69	765.4	929	0,6747	8827	13082

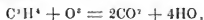
Passons aux combustions faites sous l'influence de l'oxygène ozoné; la table suivante con-  
tient toutes nos expériences avec le gaz hydrogène protocarboné, C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>.

NUMÉRO D'ORDRE	DIEZ DE L'ÉTAT MINÉ.	TEMPÉRATURE DE L'EAU CHAUDE, BASSE, LOPPANTE.	TEMPÉRA- TURE DE L'EAU MIN.	LETTRE DE MA- NOMIE.	LETTRE DE MARQUE.	VOLUME DE GAS PURIFIÉ, CORRECTÉ DE L'EFFET DE L'INERTIE ET RÉDUIT À 0° ET 760 MM.	POIDS DE GAS PURIFIÉ.	TITRE DE L'ORDRE.	UNITÉ DE CHALEUR DANS LA CORRECTION DE GAZ.	UNITÉ DE CHALEUR D'UN GAS PURIFIÉ DANS LA CORRECTION DE GAZ.
85	6 4	17,65	26,76	70	751,1	907	0,6561	1 : 63,5	8573	13097
86	6 7	17,61	26,82	70	751,1	916	0,6626	1 : 63	8659	13098
87	6 25	17,61	27,35	71	751,2	967	0,6895	1 : 63,5	9168	13117
88	6 41	17,62	27,80	68	751,2	1012	0,732	1 : 55	9579	13085
89	6 14	18,44	27,85	69	749,8	953	0,6749	1 : 67,5	8857	13122
90	6 54	18,45	28,95	68	749,8	1043	0,7545	1 : 61	9889	13106
91	6 3	18,33	27,42	71	749,9	902	0,6565	1 : 61	8554	13109
92	6 31	18,33	28,16	70	753,2	977	0,7078	1 : 61,4	9250	13088
93	6 24	18,15	27,72	70	753,2	953	0,6894	1 : 64,3	9008	13096
94	6 17	18,16	27,65	72	753,2	941	0,6807	1 : 64	8925	13111
95	6 16	18,16	27,66	71	753,3	943	0,6822	1 : 71	8998	13103
96	6 18	18,35	27,95	69	764,6	952	0,6887	1 : 71,5	9036	13121
97	6 34	18,37	28,22	69	764,6	981	0,7096	1 : 55	9274	13099
98	6 38	17,65	27,71	70	764,5	1001	0,7241	1 : 56	9477	13087
99	6 11	17,63	26,96	68	764,5	926	0,6698	1 : 66,5	8776	13101
100	6 14	17,75	27,23	69	753,2	942	0,6814	1 : 62	8921	13091
101	6 16	17,74	27,23	69	753,2	951	0,688	1 : 62	9034	13117
102	6 16	17,72	27,63	71	753,3	984	0,7118	1 : 61,8	9356	13102
103	6 16	17,81	27,24	71	753,3	939	0,6798	1 : 61,9	8872	13092
104	6 2	17,81	26,85	72	761,2	897	0,6489	1 : 62,3	8505	13107
105	6 9	17,82	27,03	72	761,3	917	0,6633	1 : 56	8668	13097

La table dressée de la manière connue a une colonne, la neuvième, qui indique la quantité d'ozone, contenue dans l'oxygène ozoné qui nous a servi à faire les expériences. Cet oxygène était titré de la manière décrite; si nous calculons la moyenne des nombres inscrits dans cette colonne, nous trouvons 1 : 63,8, pour exprimer le titre moyen de l'oxygène ozoné.

La moyenne de la dernière colonne est de 13102,2; elle diffère de 21 unités de celle qui fut trouvée précédemment.

Les produits de la combustion du gaz des marais sont l'acide carbonique et l'eau, selon la formule :



ou en poids,

16 grammes du gaz des marais et 64 grammes d'oxygène forment 44 grammes d'acide carbonique et 36 grammes d'eau. Par conséquent 1 gramme de gaz des marais exige 4 grammes d'oxygène pour former de l'acide carbonique et de l'eau. En brûlant, ce gramme développe 13081,2 unités de chaleur; c'est le cas de l'oxygène ordinaire. Si, au lieu de celui-ci, on fait usage d'un oxygène qui contient de l'ozone, ce dernier, en se transformant en oxygène ordinaire, donnera encore quelques unités de chaleur. Exprimons par  $x$  le nombre de calories, dégagées par un gramme d'ozone, lors de son passage à l'état d'oxygène ordinaire, nous aurons pour le nombre de calories du gaz des marais, brûlant dans l'ozone :

$$13081,2 + 4x$$

ou, si le titre de l'ozone est 1 : 63,8,  $13081,2 + \frac{4x}{63,8}$ .

La moyenne des diverses expériences nous a donné  $13081,2 + 21$ , d'où nous concluons  $\frac{4x}{63,8} = 21$ , ou  $x = 334,95$ .

Voyons enfin ce que nous apprend la combustion du gaz oléfiant, du gaz hydrogène bicarboné.

Nous avons obtenu ce gaz du mélange de 1 volume d'alcool absolu et de trois volumes d'acide sulfurique concentré; on sait que l'alcool est représenté par la formule  $C^2H^5O$ ; l'acide  $SO^2$  lui fait perdre deux équivalents d'eau et ce qui reste, c'est le gaz hydrogène bicarboné  $C^2H^4$  :



Les réactions de l'acide sulfurique sur l'alcool sont plus complexes qu'on ne le croirait au premier abord; il y a libération d'acide sulfureux, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, tandis que le gaz contient en outre des traces d'alcool et d'éther sulfurique.

La première partie qui se dégage est incomparablement la plus pure; elle ne contient que des vapeurs d'alcool et d'éther, et tout au plus un peu d'acide carbonique; la seconde et la troisième partie sont mélangées d'oxyde de carbone et d'acide sulfureux. Pour ces raisons, nous avons interrompu la distillation avant que ces corps, qu'on ne peut éliminer que très difficilement, se trouvassent mêlés au gaz. Pour plus de sûreté, nous avons conduit le gaz à travers l'acide sulfurique, la solution de potasse caustique et enfin à travers l'eau pure.

Dans les tables suivantes nous avons inscrit les résultats des expériences avec l'oxygène ordinaire et l'oxygène ozoné; nous donnons plus loin la discussion de ces nombres.

NUMÉROS D'ORDRE.	DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	TEMPÉRATURE DE L'EN- CRINTS ENVE- LOPPANT.	TEMPÉRATURE DU BAIN.	VOLUME DU GAZ RÉGLÉ, CORRIGÉ DE L'HUMIDITÉ ET RÉDUIT À 760 MM. ET 0°.	POIDS DU GAZ BRÛLÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DÉAGÉES PAR LE GAZ RÉGLÉ.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBUS- TION DE 1 GRAMME D'HY- DROGÈNE ET CARBONÉ.
	min. sec.			cent. cub.	gr.		
106	4 7	18°,21	29°,67	716	0,9027	10715	11871
107	4 8	18,16	29,70	724	0,9128	10840	11875
108	4 14	18,16	29,92	737	0,9292	11003	11842
109	4 2	18,14	29,52	711	0,8969	10636	11865
110	4 11	18,62	30,14	722	0,9103	10777	11839
111	4 12	18,64	30,46	740	0,933	11051	11845
112	4 13	17,44	29,33	744	0,938	11121	11856
113	4 15	17,44	29,49	752	0,9481	11266	11882
114	4 14	17,51	29,51	750	0,9456	11225	11871
115	4 12	17,52	29,07	722	0,9103	10802	11867

NUMÉROS D'ORDRE	DURÉE DE L'EX- PÉRIENCE	TEMPÉRATURE DE L'EN- CEINTE EN- VELOPPANTE.	TEMPÉRATURE DU BAIN.	VOLUME DU GAZ BRÛLÉ.	POIDS DU GAZ BRÛLÉ.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES PAR LA COM- BUSTION DU GAZ	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBUS- TION DE 1 GRAMME D'HYDROGÈNE BICARBONE.
	HEU. SEC.			cent. cub.	gr.			
116	4 10	18°,12	29°,85	733	0,9242	1 : 58	10971	11871
117	4 10	18,13	29,78	728	0,9179	1 : 58,5	10892	11866
118	4 21	18,19	30,56	772	0,9733	1 : 58	11572	11889
119	4 23	18,18	30,65	780	0,9809	1 : 57,6	11666	11893
120	4 12	17,95	29,62	730	0,9204	1 : 59	10915	11859
121	4 12	17,96	29,60	726	0,9153	1 : 60,4	10889	11896
122	4 16	17,91	30,06	760	0,9582	1 : 60,5	11379	11875
123	4 17	17,91	30,15	763	0,9620	1 : 60,1	11451	11903
124	4 10	17,66	29,37	731	0,9217	1 : 62	10956	11888
125	4 9	17,65	29,34	729	0,9191	1 : 57	10944	11896
126	4 25	17,65	30,19	783	0,9872	1 : 57	11730	11882
127	4 27	17,82	30,47	791	0,9973	1 : 57,4	11836	11868

La première table contient dix expériences opérées avec l'oxygène ordinaire; nous avons omis les nombres qui indiquent la tension du gaz et la pression de l'atmosphère, mais le volume a été réduit à 0° et 760mm. au moyen d'un calcul analogue à celui que nous avons décrit précédemment. Quand on connaît le volume du gaz, le poids s'obtient assez facilement; on doit pour cela connaître le poids d'un litre du gaz, ou bien sa densité et le poids d'un litre d'air atmosphérique: nous avons réservé une colonne pour indiquer ce poids. Au commencement et à la fin de l'opération, nous avons lu les thermomètres de l'enceinte enveloppante et du bain; la différence, corrigée pour le refroidissement par la méthode connue, et en tenant compte de la durée de l'expérience, ensuite multipliée par 924, facteur constant et connu, donna les calories que développe le poids calculé du gaz en se brûlant. Au moyen de ces nombres, on obtient, par une simple équation, le nombre de calories que



dégage 1 gramme d'hydrogène bicarboné en se combinant avec l'oxygène ordinaire.

La moyenne des dix expériences a été de 11861,3.

L'autre table est dressée de la même manière, sauf une colonne qui contient le titre de l'ozone. Les 12 expériences de cette table nous ont donné le nombre moyen de 11882,2, tandis que l'oxygène employé contenait en moyenne sa 58,2 partie d'ozone; si maintenant nous nous rappelons que la formule chimique du gaz oléfiant est  $C^2H^4$ , et, qu'en brûlant, ce gaz forme de l'acide carbonique et de l'eau, nous trouvons que 1 équivalent de ce gaz exige 12 équivalents d'oxygène, ou, en poids, que 28 grammes de gaz oléfiant se combinent à 96 grammes d'oxygène, c'est-à-dire, que 1 gramme du gaz hydrogène bicarboné absorbe  $3\frac{2}{3}$  gr. d'oxygène.

Et comme 1 gramme du gaz oléfiant développe 11861,3 unités de chaleur, ce gaz brûlant dans une atmosphère d'oxygène ozoné du titre de 1 : 58,2, dégagera  $11861,3 + 3\frac{2}{3} \times \frac{x}{58,2}$  unités. Les observations donnent  $11861,2 + 21,1$ ; donc  $3\frac{2}{3} \times \frac{x}{58,2} = 21,1$ , d'où  $x = 358,1$ .

Restons en là quant aux expériences avec les gaz et passons aux liquides.

## IX.

Jusqu'ici nous avons fait usage d'un calorimètre analogue à celui de M. M. FAVRE et SILBERMANN, et les nombres trouvés s'accordent assez bien entre eux; peut-être doit-on attribuer cette concordance à ce que les gaz, que nous avons brûlés, sont extrêmement favorables à ces sortes d'expériences. Avec les liquides et les solides, les difficultés augmentent à tel point, que ces corps exigent d'autres appareils. Nous avons été assez

heureux de trouver une combinaison qui nous permet de vérifier les nombres obtenus pour les liquides; quant aux solides, nous sommes forcés jusqu'à nouvel ordre de mettre de côté ces corps réfractaires. Notre méthode nous donne l'occasion de répéter en même temps les expériences faites avec les gaz; elle repose sur le fait que, quand on chauffe un corps, il y a un moment où ce corps reçoit autant de chaleur qu'il en perd par le rayonnement, c'est-à-dire, qu'à un temps donné la température devient stationnaire. Quand l'hydrogène, par exemple, brûle avec sa flamme bleuâtre, bien connue, et chauffe une masse de mercure, on observe au bout de quelques instants que le thermomètre enfoncé dans le liquide ne monte plus, c'est que le mercure et le flacon qui le contient perdent autant de chaleur qu'ils en gagnent par la combustion de l'hydrogène.

On a jusqu'ici alimenté la flamme avec l'oxygène ordinaire; si, au lieu de ce dernier on fait affluer de l'ozone en même quantité que l'oxygène ordinaire, et qu'après on voit monter encore le mercure du thermomètre, cet excédant de chaleur doit être attribué à l'effet de l'ozone. C'est là ce qu'on observe en réalité; mais la quantité de chaleur est si minime qu'on a besoin d'un thermomètre extrêmement sensible. Nous avons évité la difficulté de la manière suivante.

Qu'on se figure une boule de fer reposant sur trois pieds qui se terminent en vis calantes. Cette boule est creuse et remplie de mercure; à la partie supérieure de la boule est soudé un tube exactement cylindrique, communiquant avec l'intérieur de la boule, et dont l'axe est vertical; dans ce tube s'adapte un piston qu'on peut faire monter ou baisser à l'aide d'une crémaillère. Le piston est de fer ainsi que le tube dans lequel il peut se mouvoir; sur le piston, se trouve un peu de mercure qui empêche l'air atmosphérique d'entrer dans la boule. A côté de ce tube est fixé un thermomètre qui plonge dans le mercure de la boule. La tige de ce thermomètre est divisée avec la même précision que la tige du thermomètre du calorimètre, dont nous avons donné la description détaillée, à propos des expériences précédentes. A l'aide du cathétomètre on lit les centièmes de degrés. De l'autre côté se trouve

un tube de verre mastiqué dans la boule; il est muni de deux traits ou divisions tracées au diamant. Le mercure de la boule peut entrer librement dans ce tube de verre; quand on abaisse le piston dans le tube de fer, jusqu'à ce que le mercure apparaisse à la première division dans le tube de verre, et qu'on chauffe le mercure de la boule, jusqu'à ce que le thermomètre soit monté exactement d'un degré, le mercure est monté dans le tube de verre jusqu'à la seconde division. La longueur entre ces traits est telle, qu'on peut aisément la diviser en mille parties égales; de cette manière la lecture du cathétomètre donne exactement la millième partie d'un degré, et l'on peut déterminer approximativement la moitié d'une telle partie. On a soin que le tube de verre soit toujours dans une position verticale, ce qu'on obtient aisément à l'aide des vis calantes, dont sont munis les pieds de la boule.

L'échauffement de cette boule se fait à l'aide d'un gaz ou d'un liquide; mais il faut que la combustion de ces corps s'effectue sous l'influence de l'oxygène ou de l'ozone, à l'exclusion de l'air atmosphérique. Pour y parvenir, l'axe horizontal de la boule — un diamètre horizontal de la sphère — est occupé par un cylindre creux, qui va jusqu'au centre de la boule; là le cylindre fait un angle droit avec sa première partie, de sorte que l'axe devient vertical et est dirigé en bas; les deux extrémités du cylindre se prolongent au dehors de la boule. La flamme peut monter dans cette sorte de cheminée; pour que l'air atmosphérique ne puisse parvenir jusqu'à la flamme, il suffit que la section inférieure du cylindre soit fermée. Pour atteindre ce but, la partie inférieure du tube, portant un prolongement ou bord saillant, plonge dans un petit gobelet de mercure qui entoure la flamme. Qu'on se figure un verre à bière à fond perforé; que le brûleur passe par ce trou et que le verre soit en partie rempli de mercure, on a une idée exacte du mécanisme. Le tuyau qui emporte les produits de la combustion a une longueur telle, que la chaleur qui s'échappe avec les produits gazeux n'influe pas d'une manière bien sensible sur le thermomètre métastatique. Quoiqu'on ne puisse pas voir brûler la flamme, on est assuré de sa présence par le courant de gaz chaud, émanant du tube horizontal, et mieux encore par l'observation du thermomètre.

L'échauffement de la boule se fait à l'aide d'un gaz ou d'un liquide; si on se sert d'un gaz dans les expériences, on le fait arriver dans le brûleur par un mécanisme analogue au chalumeau de HARE; le gaz qui doit être brûlé et celui qui active la combustion sont rassemblés dans deux gazomètres, et s'écoulent par des tubes distincts dans un seul et même tube, d'où, après s'être mélangés, ils s'échappent par un très petit orifice. Comme les gaz doivent s'écouler sous une pression constante et toujours la même, nous avons installé les flacons DE MARIOTTE de la manière décrite, à l'occasion des expériences précédentes.

Plusieurs robinets se trouvent sur le trajet des gaz; sur le trajet du gaz qui doit être brûlé il y en a deux: l'un sert à régler la dépense du gaz et, cette dépense réglée une fois pour toutes, reste ouvert; l'autre sert à intercepter au moment voulu tout courant ultérieur.

Le tube conducteur du gaz qui active la combustion est bifurqué et les branches aboutissent à deux flacons ou gazomètres distincts; l'une donne le gaz oxygène ordinaire, l'autre l'ozone.

Ces branches ont chacune un robinet pour intercepter le courant; le tube lui-même a encore un robinet à l'endroit où commence la bifurcation; ce robinet sert à régler la dépense de l'oxygène ou celle de l'ozone; cette dépense, une fois réglée comme celle du gaz comburant, on ne touche plus à ce robinet. Ce mécanisme a cela de particulier, qu'on n'a qu'à ouvrir un robinet et à en fermer un autre, pour que la flamme soit activée à volonté, soit par l'oxygène ordinaire, soit par l'oxygène ozoné.

La difficulté la plus sérieuse qu'on rencontre dans ces sortes d'expériences, c'est que les gaz doivent se rencontrer dans le rapport de leurs équivalents chimiques, c'est-à-dire que, par exemple, deux volumes d'hydrogène aient toujours à leur disposition un volume d'oxygène. Pour cela on doit faire un grand nombre d'observations préliminaires, afin de se familiariser avec la marche de l'instrument; on doit mesurer à diverses reprises les gaz écoulés, et ce contrôle est encore d'urgence après chaque expérience.

Notre appareil était placé dans une cave où la température restait constante à 12 degrés; à l'aide d'écrans convenablement placés, on pouvait régler et diminuer le rayonnement. Dans l'enceinte ainsi formée, trois thermomètres indiquaient la moindre variation de température. Si, par malheur, la température de la cave venait à monter de quelques fractions d'un degré, on remédiait à cet inconvénient par un arrosage d'eau fraîche; il n'y a pas eu d'abaissement de température au dessous de 12 degrés durant tout le cours des expériences.

Avant de décrire la marche des expériences, il nous reste à noter que la distance entre la flamme et la boule a toujours été rigoureusement la même; le tube qui se terminait en brûleur ne s'est pas échauffé de manière à nuire à l'observation. La chaleur émanant du brûleur lui-même et provenant soit de la combustion des gaz, soit de la décomposition de l'ozone, servait à chauffer le mercure de la boule, sans qu'il y eût perte de chaleur par le rayonnement. Ces deux faits résultaient nécessairement de la disposition des parties de l'appareil.

## X.

L'étude de l'instrument terminée, il y avait deux séries d'expériences à faire: les expériences préliminaires et celles qui nous apprennent la quantité de chaleur que dégage l'ozone en passant à l'état d'oxygène ordinaire.

Commençons par les premières:

Après avoir jeté un coup d'oeil sur les thermomètres de l'enceinte formée par les écrans, nous remplissons la boule de mercure, nous avons soin que la tige du thermomètre métastatique fût exactement verticale et, après avoir lu la température au cathétomètre, nous allumons la

flamme. Une pendule qui indiquait les secondes nous faisait connaître la durée de l'observation. Si par l'échauffement de la boule le mercure montait dans le tube de verre ou le thermomètre métastatique, nous relevions le piston et nous continuions d'observer le thermomètre plongeant dans le mercure de la boule.

Quand le mercure ne montait ni ne baissait plus, on notait les degrés; puis on ne touchait plus à l'appareil, mais on observait scrupuleusement combien de centimètres cubes de gaz comburant et d'oxygène affluaient dans un temps donné; la chaleur engendrée par la flamme servait à remplacer celle qui se perdait par le refroidissement de l'appareil entier.

Chaque expérience se répétait au moins trois fois, après quoi on prenait la moyenne. Après la lecture des gazomètres ou des flacons DE MARIOTTE on réitérait la lecture du thermomètre.

L'opération terminée, on réglait les robinets pour que l'affluence des gaz fût plus grande et donnât en conséquence une flamme plus intense; on continuait d'observer le thermomètre, jusqu'à ce qu'il devint stationnaire; après la lecture du cathétomètre, on observait quel volume de gaz avait été brûlé dans un temps donné, etc.

Nous avons consigné les résultats des diverses expériences dans les tables suivantes; dans la première colonne se trouve le volume du gaz brûlé pendant une heure, pour que le thermomètre restât stationnaire à 40, 50, 60, etc. degrés. On comprendra que nous n'avons pas observé exactement ces degrés; nous avons calculé ce volume d'après les nombres obtenus qui se rapprochent le plus possible des dixièmes. La deuxième colonne comprend les différences des nombres de la première série. Si, par exemple, on doit brûler par heure 1230 centimètres cubes d'hydrogène, pour que le thermomètre indique 40 degrés et reste stationnaire, et 1774 centimètres cubes pour obtenir le nombre de 50° centigrades, la différence, ou 544 centimètres cubes, suffit pour élever la température de l'appareil de 10 degrés; pour élever par conséquent cette température d'un degré, c'est-à-dire, pour faire monter le thermomètre d'un degré, de 40° à 41°, ou de 43° à 44°, on a besoin d'une con-

somation supplémentaire d'hydrogène, exprimée par 54,4 centim. cub. par heure.

La troisième colonne indique les degrés lus au cathétomètre, lorsque que la consommation indiquée dans la première colonne avait lieu.

VOLUME DU GAZ HYDROGÈNE BRÛLÉ PAR HEURE.	DIFFÉRENC.	TEMPÉRATURE.
centim. cubes		centigrad.
1230	544	40°
1774	587	50
2361	634	60
2995	706	70
3701	780	80
4481	830	90
5311	934	100
6245	1014	110
7259	1105	120
8364		130

VOLUME DU GAZ DES MARAIS BRÛLÉ PAR HEURE.	DIFFÉRENCE.	TEMPÉRATURE.
centim. cubes.	centim. cubes.	degrés
976,8	230	70
1207	255	80
1462	270	90
1732	305	100
2037	330	110
2367	361	120
2728		130

VOLUME DU GAZ OXYGÉNIANT, BRÛLÉ PAR HEURE.	DIFFÉRENCE.	TEMPÉRATURE.
centim. cubes.	centim. cubes.	degrés.
921	170	90
1091	192	100
1283	209	110
1492	236	120
1718		130

VOLUME DU MÉLANGE D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE BRÛLÉ PAR HEURE.	DIFFÉRENCE.	TEMPÉRATURE.
centim. cubes.	centim. cubes.	degrés.
1244	550	40
1794	593	50
2387	641	60
3028	714	70
3742	789	80
4531	839	90
5370	945	100
6315	1026	110
7341	1117	120
8458		130

Voyons maintenant comment ces nombres peuvent nous mettre sur la voie, pour trouver les calories que dégage l'ozone, quand il passe à l'état d'oxygène ordinaire.

Un exemple tiré de nos observations nous aidera puissamment dans cette recherche; quelques instants après avoir allumé l'hydrogène, nous trouvons que le thermomètre restait stationnaire à 44°,39 — voir l'observation 129 —; d'après la table précédente, la consommation d'hydrogène



par heure était de  $1230 + 54,4 \times 4,39 = 1468,7$  centimètres cubes. Le thermomètre restant stationnaire, nous avons fait mouvoir le piston, jusqu'à ce que le mercure apparût exactement à la division inférieure du tube de verre. Ensuite nous avons attendu et puis répété l'observation, pour être sûr que le mercure du thermomètre avait conservé sa position, car l'expérience nous avait appris que le moindre contact de la boule faisait baisser le thermomètre. Si la lecture du cathétomètre est d'accord avec la première, faite antérieurement, et si le ménisque du mercure touche toujours la division inférieure du tube de verre, nous ouvrons le robinet qui donne accès à l'oxygène ozoné, et fermons en même temps celui qui jusqu'ici a fourni l'oxygène ordinaire. Au bout de quelques instants d'attente, nous voyons monter la colonne mercurielle dans le tube de verre; quand l'équilibre s'est rétabli, ce qui ne tarde pas à avoir lieu, nous mesurons la colonne de mercure dans le tube de verre.

La mesure directe nous donne 35 millièmes de degré; si la colonne est tant soit peu plus élevée, mais qu'elle ne puisse pourtant pas atteindre la 36<sup>ème</sup> division, nous estimons la différence et nous écrivons pour la lecture 5 dix-millièmes en sus; ce cas ne se présente cependant pas dans l'expérience dont il est question. Comme nous savons que 1 degré correspond à 54,4 centimètres cubes, l'équation  $1^{\circ} : 0^{\circ},035 = 54,4 : x$ ,

$$\text{d'où } x = 1,9045,$$

donne 1,9045 centimètres cubes pour exprimer le nombre qui correspond à  $0^{\circ},035$ .

Si nous nous rappelons ensuite que 1 gramme d'hydrogène dégage, lors de sa combinaison avec l'oxygène ordinaire, 34462 unités de chaleur, nous trouvons que 1000 centim. cub. de ce gaz donnent dans les mêmes circonstances 3087,795 calories. Si, au lieu d'oxygène ordinaire, la combinaison a lieu avec l'oxygène ozoné, ce nombre de calories, que nous nommons  $y$ , est plus grand, ainsi que le prouve l'expérience. Nous trouvons cette inconnue à l'aide de l'équation très simple:

$$1468,7 \times y = (1468,7 + 1,9045) 3087,795,$$

$$\text{d'où } y = 3087,795 + \frac{1,9045}{1468,7} \times 3087,795 = 3091,79;$$

c'est-à-dire que 1 litre d'hydrogène se combinant à l'oxygène ozoné, dégage 3091,79 calories, et que par conséquent 1 gramme d'hydrogène, brûlant dans les mêmes conditions, donne 34506,6 unités de chaleur.

La différence entre les nombres 34506,6 et 34462 est de 44,6; mais comme 1 gramme d'hydrogène s'unit à 8 grammes d'oxygène pour former de l'eau, nous divisons le nombre obtenu par 8.

Ayant titré l'oxygène ozoné qui a servi à faire ces expériences, nous avons trouvé qu'il ne contenait qu'une 62<sup>ième</sup> partie d'ozone; il faut par conséquent multiplier le nombre obtenu 44,6 : 8, par 62, ce qui donne 345,6, soit 346, pour exprimer le nombre des calories qui se dégagent, quand l'ozone est transformé en oxygène.

On trouvera ci-jointe la table de nos expériences avec l'hydrogène; nous avons étendu nos observations jusqu'à 130 degrés environ; nous donnons pour chaque dizaine de degrés quelques observations qui, elles-mêmes, sont la moyenne de deux ou de trois autres.

Dans la plupart des cas, nous avons substitué l'oxygène ordinaire à l'oxygène ozoné, et nous avons vu baisser la colonne mercurielle jusqu'au niveau de la première division du tube de verre. Là où la différence était trop grande, nous avons rejeté l'observation.

La table contient 8 colonnes, dont la première donne les numéros d'ordre, la seconde la lecture du thermomètre, plongé dans le mercure de la boule; la troisième donne les dix-millièmes de degré dont s'élève le mercure de la boule, quand l'oxygène ordinaire est remplacé par l'oxygène ozoné; dans la quatrième se trouve indiquée la dépense du gaz hydrogène par heure, corrigée de l'humidité et réduite à 0° et 760 millimètres de pression; la cinquième indique le volume du gaz qui correspond aux dix-millièmes de degré de la troisième colonne. La sixième nous fait connaître le titre de l'ozone; la 7<sup>ième</sup> donne les unités de chaleur dues à la combustion de 1 litre de gaz hydrogène dans l'oxygène ozoné. De ces nombres ressortent, dans la dernière colonne, les calories que dégage l'ozone, en passant à l'état d'oxygène ordinaire.

Nous faisons observer en passant qu'on peut chauffer la boule par n'importe quelle source de chaleur; quand on a atteint à peu près le

degré voulu, on allume la flamme (l'hydrogène) et on observe le thermomètre, jusqu'à ce que la température reste stationnaire; de cette manière, on évite une trop forte dépense de gaz, soit d'oxygène, soit d'hydrogène.

La moyenne de la dernière colonne est de 348,6, nombre qui s'accorde admirablement avec celui qui a été trouvé antérieurement, en suivant une tout autre méthode.

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTE.	THERMOMÈ- TRE METAN- TATIQUE; DIX-MILLIE- MES DE DEGRÉ.	DÉPENSE DU GAZ PAR HEURE, EN CENTIMÈTRES CUBES.	VOLUME DU GAZ HYDRO- GÈNE CORRE- SPONDANT AUX DEGRÉS DE LA TROISIÈME COLONNE.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHA- LEUR DUES À LA COMBINAISON DE 1 LITRE DE GAZ HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA TRANS- FORMATION DE L'OZONE EN OXYGÈNE ORDINAIRE.
128	43°.05	340	1395,9	1,8705	1 : 61,5	3091,75	355
129	44,39	350	1468,7	1,9045	1 : 62	3091,79	346
130	44,89	375	1495,9	2,06	1 : 62,4	3092,04	371
131	50,44	455	1799,8	2,676	1 : 57,3	3092,38	367
132	51,22	430	1845,5	2,545	1 : 57,9	3092,05	344
133	52,55	430	1923,6	2,547	1 : 58,2	3091,88	332
134	55,33	460	2086,8	2,723	1 : 59,6	3091,82	335
135	61,74	480	2471,2	3,085	1 : 63,4	3091,65	341
136	72,47	520	3169,3	3,663	1 : 71,3	3091,36	355
137	87,11	680	4255,6	5,310	1 : 65,3	3091,65	351
138	88,73	860	4381,8	6,703	1 : 53,4	3092,52	352
139	90,20	860	4497,6	7,161	1 : 53,8	3092,71	369
140	92,67	850	4701,8	7,097	1 : 54,9	3092,46	357
141	93,77	725	4793,9	6,019	1 : 61,2	3091,67	331
142	100,04	715	5314,7	6,67	1 : 62,7	3091,67	339
143	103,41	770	5629,4	7,20	1 : 62,8	3091,74	346
144	111,17	830	6363,6	8,466	1 : 59,5	3091,90	341
145	119,15	1010	7172,8	10,253	1 : 58,3	3092,20	359
146	125,47	1025	7863,4	11,331	1 : 55,9	3092,24	347
147	128,33	1030	8179,3	11,359	1 : 57,3	3091,39	335

On pourrait se demander pourquoi les nombres que nous avons trouvés à chaque expérience isolée montrent une concordance plus grande entre eux que les nombres donnés par le calorimètre de MM. FAVRE et SILBERMANN: cela tient vraisemblablement à la manière d'observer et de calculer; dans les expériences, citées en dernier lieu, nous sommes parti de l'hypothèse qu'un gramme d'hydrogène dégage par sa combinaison avec l'oxygène ordinaire 34462 unités de chaleur; ce nombre nous a servi de base pour les calculs: il n'y avait d'incertain que la quantité de chaleur qui provient de la métamorphose de l'ozone. Dans nos premières expériences, l'incertitude portait sur le nombre entier, et de là ces fluctuations entre les diverses observations.

Les dernières expériences — ceci soit dit en passant — n'exigent pas à beaucoup près autant d'oxygène que les premières.

Les expériences avec le gaz des marais dont nous donnons les résultats dans la table suivante, sont pour la plupart des moyennes de deux ou de trois observations, c'est-à-dire, que nous avons donné accès à diverses reprises, soit à l'oxygène ordinaire, soit à l'oxygène ozoné, comme nous l'avons fait à l'occasion des expériences avec l'hydrogène.

Voici les résultats de ces expériences:

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTEILLE.	THERMOMÈTRE MÉTASTATIQUE; DIX-MILLIÈMES DE DEGRÉ.	DÉFENSE DU GAZ PAR HEURE, EN CENTIMÈTRES CUBES.	VOLUME DU GAZ HYDROGÈNE PROTÉGÉ, CORRIGÉ, PONDANT AUX DEGRÉS DE LA 3 <sup>ÈME</sup> COLONNE.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBINAISON DE 1 GRAMME DE GAZ DES MARAIS AVEC L'OXYGÈNE OZONÉ.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA TRANSFORMATION DE L'OZONÉ.
148	70°.11	700	979,3	1,8663	1: <u>66,3</u>	13102,4	352
149	<u>71,12</u>	700	1002,5	1,8479	1: <u>66,2</u>	13102,7	357
150	<u>75,44</u>	750	1101,9	1,7469	1: <u>66,2</u>	13101,9	344
151	<u>81,56</u>	850	1246,2	2,1676	1: <u>64,9</u>	13104,0	370
152	88,89	1025	1433,7	2,6016	1: <u>60,7</u>	13105,0	361
153	<u>92,43</u>	965	1524,2	2,606	1: <u>60,3</u>	13103,5	338
154	<u>97,13</u>	1010	1654,5	2,730	1: <u>63,2</u>	13102,8	341
155	101,41	1030	1775	3,1385	1: <u>59,7</u>	13104,3	346
156	104,07	1045	1856	3,1905	1: <u>59,1</u>	13103,7	333
157	<u>110,21</u>	1120	2043,9	3,6876	1: <u>60,2</u>	13104,8	356
158	<u>112,13</u>	1170	2107,2	3,8573	1: <u>60,5</u>	13105,2	363

Cette table est disposée comme la précédente; les nombres de la 4<sup>ème</sup> colonne ont été calculés à l'aide de la petite table déjà mentionnée; celle-ci est basée sur les expériences faites avec l'hydrogène; les nombres donnés dans la petite table pour ce corps simple, ont été multipliés par  $\frac{3087,79}{9468,08}$ , parce que 1 litre d'hydrogène dégage 3087,79 calories et qu'un litre de gaz des marais en dégage 9468,08.

Nous avons omis les degrés inférieurs à cause de la petite quantité de gaz brûlé par heure; dans ces circonstances, la flamme finit souvent par s'éteindre. La plupart des nombres ont été vérifiés par l'observation directe, et l'accord entre l'observation et le calcul a été des plus satisfaisant.

Les nombres de l'avant dernière colonne donnent lieu à des observations analogues à celles que nous avons citées, lorsqu'il était question de l'hydrogène, c'est-à-dire que les différences sont très petites; cela tient en partie au mode de calcul, en partie à ce que notre méthode n'est vraisemblablement pas des plus mauvaises.

La moyenne de la dernière colonne est de 351,3.

La table suivante contient les observations faites avec le gaz oléfiant ou hydrogène deutocarboné.

NOMBRES D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOULE.	THERMOMÈTRE MÉTÉOROLOGIQUE; DIX-MILLIÈMES DE DEGRÉ.	DÉPENSE DU GAZ PAR HEURE, EN CENTIMÈTRES CUBES.	VOLUME DU GAZ OLÉFIANT, CORRÉSPONDANT AUX DEGRÉS DE LA 3 <sup>ème</sup> COLONNE.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBINAISON DE 1 GRAMME DE GAZ OLÉFIANT AVEC L'OXYGÈNE.	UNITÉS DE CHALEUR DÉDUITES PAR LA TRANSPORTATION DE L'OZONE EN OXYGÈNE ORDINAIRE.
159	91°.12	920	940	1,5662	1:62.8	11881,0	362
160	93.22	980	975,7	1,6688	1:62.7	11881,6	371
161	100.16	870	1094.	1,670	1:62.3	11879,4	329
162	101.23	910	1114,5	1,7464	1:62.9	11879,9	341
163	109.77	1000	1276,8	1,9872	1:65	11879,8	350
164	111.14	990	1307,6	2,0604	1:65.3	11880,0	357
165	120.07	1015	1493,6	2,3947	1:64.9	11880,3	360
166	125.80	1120	1628,8	2,6412	1:61	11880,5	342
167	127.83	1140	1676,9	2,6892	1:61.1	11880,3	339
168	129.19	1120	1699,1	2,643	1:65,6	11880,6	353

Nous pourrions faire ici les mêmes remarques qu'à propos des expériences précédentes; pour ne pas tomber dans des redites inutiles, nous nous bornons à citer la moyenne de la dernière colonne; cette moyenne est de 350,3 calories, et s'accorde assez bien avec les précédentes.

Les nombres qu'on trouve dans les tables donnent lieu à quelques remarques: ceux de la troisième colonne, par exemple, ne sont exacts qu'en ce qui concerne les millièmes du degré; nous n'avons noté qu'exceptionnellement la moitié d'une telle division, c'est-à-dire cinq dix-millièmes. Mais il y a plus; on peut remarquer que les nombres de cette colonne deviennent plus grands à mesure que la température s'élève, ce qui est très naturel. Toutefois, il y a des nombres qui font exception à cette règle, et cela tient à ce que nous n'avons noté les différences des volumes brûlés que de dix en dix degrés. Cette différence, par exemple, est de 468 centimètres cubes pour la transition du 40<sup>ème</sup> au 50<sup>ème</sup> degré. Veut-on maintenant que le thermomètre monte de 49° à 50°, il faut brûler 46,8 centimètres cubes de gaz de plus par heure, et c'est d'après ce nombre que se font les calculs, mais si le thermomètre monte encore de 50 à 51 degrés, on a le nombre 51,5 pour ces mêmes calculs. Si la table donnait la différence de cinq en cinq degrés, la déviation serait moins grande: il y a donc là une lacune qui influe sur le résultat définitif.

Pour avoir des nombres plus corrects, il eût fallu des expériences préliminaires multipliées à l'infini, à moins qu'on ne trouvât la loi qui régit le refroidissement. Si le temps ne nous eût pas manqué, nous aurions pu chercher, par une interpolation rationnelle, des nombres qui s'accordassent mieux entre eux. Mais comme nous devons nous contenter de cette petite imperfection, nous avons tâché d'en diminuer autant que possible les effets, en observant des degrés intermédiaires équidistants, ce qui a donné pour résultat définitif que la moyenne des observations s'écarte peu de la vérité.

Nous ne parlerons pas des observations faites avec l'oxyde de carbone, le temps nous ayant absolument fait défaut pour calculer les données des observations.

## XI.

La méthode, dont nous avons fait usage pour brûler les gaz, peut être appliquée aux liquides; dans ce cas l'appareil doit subir quelques modifications, d'ailleurs assez simples.

Si, au lieu d'un gaz, on brûle un liquide, la flamme de celui-ci pourra encore chauffer la boule de fer et son contenu de mercure; si, en outre, à un instant donné, quand la température reste stationnaire, nous interceptons l'oxygène qui active la combustion, pour le remplacer par l'ozone, et que, par ce changement, nous voyions monter le thermomètre, cette augmentation de chaleur proviendra de l'ozone seul.

Pour obtenir des résultats précis, nous nous sommes servi de la boule de fer avec ses deux thermomètres, dont l'un pouvait indiquer des millièmes de degré. Au dessous de la boule brûlait le liquide, dont on voulait étudier le pouvoir calorifique, tandis que la balance donnait à chaque instant la quantité de liquide brûlé.

Pour fixer les idées, figurons-nous une balance DE ROBERVAL; comme les bassins de cette balance ne sont pas suspendus, cela donne l'avantage de pouvoir mettre dans le bassin des vases des formes les plus diverses. Sur l'un des bassins de la balance repose un flacon, dont le bouchon de liège est percé de deux ouvertures; un tube de verre pénètre par l'une de ces ouvertures, sans toutefois s'enfoncer dans le liquide contenu dans le flacon. Un autre tube de verre descend jusqu'au fond du vase; à sa sortie du flacon il est recourbé en bas, de sorte qu'il devient parallèle à l'axe de celui-ci; arrivé à la partie inférieure il se recourbe encore et devient horizontal. Cette partie peut être placée dans un bain d'eau. Le tube enfin se recourbe une dernière fois pour monter verticalement. Quand on souffle un peu d'air dans le premier tube, l'air contenu dans le flacon est comprimé, et le liquide du flacon monte dans l'autre tube, pour sortir à la partie opposée, si la pression est assez énergique. Quand la pression cesse, le niveau du liquide dans le tube recourbé est rigoureusement égal à celui du flacon; on peut faire en sorte que ce niveau atteigne exactement l'extrémité libre du tube sans déverser.

En adaptant une mèche à ce tube, on pourra allumer la flamme, et cette flamme continuera de brûler assez longtemps, si l'on a eu soin de prendre un flacon, dont la coupe transversale dépasse de beaucoup celle du tube.

Si la flamme reste allumée quelque temps, le liquide dans le tube s'échauffe, et cet échauffement peut donner lieu à des explosions, si le liquide est un peu volatil. Pour remédier à cet inconvénient, le tube recourbé, contenant une partie du liquide, passe à travers un vase rectangulaire, rempli d'eau bien froide et posé dans le bassin de la balance, à côté du flacon.

Comme la flamme doit brûler sous l'influence de l'oxygène; il faut munir l'extrémité du tube de verre d'une sorte de godet de métal contenant un peu de mercure, dont le fond est percé au milieu d'une ouverture qui s'adapte parfaitement autour du tube de verre. Le bord saillant de la boule, contenant le mercure à échauffer et les thermomètres, ou, plutôt, le bord saillant de la cheminée plonge, pendant l'expérience, dans le mercure du godet, de sorte que l'atmosphère est forcément exclue de la flamme.

Pour donner accès à l'oxygène, le manchon ou godet est muni d'une tubulure, par laquelle passe un tube qui amène le gaz. L'extrémité de ce tube est percée d'une certaine quantité de trous fort petits qui donnent passage à l'oxygène ordinaire ou à l'oxygène ozoné.

Mais le tube ne peut être immobile, car le bassin de la balance doit se mouvoir librement. Il faut par conséquent qu'il y ait sur le trajet de ce tube une solution de continuité, sans que pour cela le gaz puisse s'échapper. On ne peut se servir de caoutchouc et d'autres substances élastiques vu qu'elles sont attaquées par l'ozone. Afin de surmonter cet obstacle, nous avons recourbé ce tube de sorte que l'extrémité qui se termine en forme d'entonnoir, plonge dans l'eau qui sert à refroidir le liquide à brûler. Le gaz oxygène ou l'ozone est conduit dans cet entonnoir par un tube recourbé en U de sorte que le bassin de la balance, entraînant avec lui l'entonnoir, peut monter et descendre librement. Le tube qui donne accès à l'oxygène, se bifurque, à partir de l'auge ou de la cuvette; sur le trajet de ce tube se trouvent trois robinets; le premier, avant la bifurcation, sert à régler la dépense du gaz; le deuxième et le troisième donnent à volonté soit de l'oxygène ordinaire, soit de l'oxygène



ozoné. On fait affluer tantôt plus, tantôt moins de gaz, selon que la flamme est plus ou moins grande.

Dans l'autre bassin de la balance se trouve un contrepoids. Voici maintenant la manière d'expérimenter: les bassins de la balance se trouvant en équilibre et la boule de fer, avec son contenu de mercure et ses thermomètres, étant placée à une distance convenable au-dessus de la mèche, on allume celle-ci, en faisant affluer en même temps l'oxygène, ce qui se fait en ouvrant un des robinets.

La flamme une fois allumée et la dépense de gaz réglée, on enfonce le rebord de la cheminée dans le mercure du godet, afin d'empêcher l'air atmosphérique de se mêler avec l'oxygène. Celui-ci est contenu dans un flacon de MARIOTTE, comme dans les expériences déjà citées; une nouvelle description serait donc superflue. La flamme consume peu à peu le liquide, et le bassin de la balance qui le contient, tend à s'abaisser; on empêche en partie cet abaissement par un petit arrêt qu'on peut se représenter assez facilement. On observe alors le thermomètre qui commence par monter, pour rester bientôt stationnaire. Quand le thermomètre ne monte plus, on rétablit l'équilibre rompu de la balance et on note le temps. Au bout de quelque temps, d'une demi-heure par exemple, on rétablit encore l'équilibre, et le poids ajouté à l'un des bassins ou pris dans l'autre, indique la quantité de liquide brûlé dans ce temps.

Pour connaître ce poids aussi exactement que possible, on suspend une burette au-dessus de l'auge qui contient l'eau froide. Cette burette contient une quantité mesurée d'eau; on fait couler une certaine quantité de cette eau dans la cuvette, jusqu'à ce que l'équilibre de la balance soit rétabli. La lecture de la burette donne le poids du liquide brûlé dans un temps donné.

Le premier liquide soumis à l'expérience a été l'alcool ou esprit de vin. Nous avons fait usage d'alcool rectifié. On sait qu'on a dans le commerce des alcools impurs, mais certains fabricants se sont procuré les appareils nouvellement inventés pour débarrasser l'esprit de vin des alcools amylique, méthylique et d'autres matières étrangères. Cet alcool de 95%, nous donna par la distillation fractionnée, avec addition d'une demi-partie de chlorure

de calcium, de l'alcool absolu (?), d'un poids spécifique de 0,789 à 15°. Cet alcool ne laissa aucun résidu après avoir été brûlé; le papier de tournesol donna la réaction neutre; la solution de nitrate d'argent ne décéla pas la moindre parcelle de chlorure de calcium, etc. Suivant notre usage, nous avons fait une série d'expériences préliminaires, afin de connaître la dépense d'alcool, pour que le thermomètre restât stationnaire à 50, 60, etc. degrés; les résultats de ces observations se trouvent dans la table suivante:

LECTURE du THERMOMÈTRE.	DÉPENSE D'ALCOOL ANHYDRE, PAR DEGRÉ.	DIFFÉRENCE.
degrés	gram.	gram.
50	18,69	5,56
60	24,25	6,77
70	31,02	7,22
80	38,24	7,97
90	46,21	8,56
100	54,77	

On comprendra facilement que nous n'ayons pas pu observer exactement les 50<sup>ème</sup>, 60<sup>ème</sup>, etc. degrés: nous avons déduit d'un grand nombre d'observations, faites avec une précision à toute épreuve, ces nombres ronds, qui présentent plus de facilité dans les calculs qui suivent.

Cette première opération une fois terminée, il reste à étudier l'influence de l'oxygène ozoné. Au moment où la température est stationnaire, et après qu'on a relevé ou abaissé le piston, pour que le mercure se montre à la première division du thermomètre métastatique, on ouvre le robinet qui donne accès à l'oxygène ozoné, tout en fermant celui qui, jusqu'ici, amenait l'oxygène ordinaire. Bientôt après on voit apparaître le mercure dans le tube capillaire du thermomètre mentionné; quand il cesse de monter, on observe le niveau qu'il a atteint, et on a les données nécessaires pour calculer l'influence de l'ozone.

La série suivante contient nos observations avec un alcool pur et anhydre  $C^2H^6O^2$ .

La table est dressée à peu près comme celles qui donnent les observations avec les gaz :

NUMÉROS D'ORDRE	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTE.	THERMOMÈ- TRE MÉTA- STATIQUE; DIX-MILLIE- MES DE DEGRÉ.	DÉPENSE D'ALCOOL PAR HEURE, EN GRAMMES.	ALCOOL COR- RESPONDANT AUX DEGRÉS DE LA THER- MÈTRE, EN MILLIGRAM- MES.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DÉV. A LA COM- BUSTION DE 1 GRAMME D'ALCOOL AVEC L'OXYGÈNE OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA TRANSFOR- MATION DE L'OZONE.
			ET			7483,6 +	
169	50°,14	460	18,77	25,5	1:71	+ 9,76	332
170	51,21	510	19,36	28,3	1:70,6	10,52	356
171	55,07	630	21,57	35,1	1:63	11,69	353
172	58,30	670	23,27	37,2	1:63	11,49	347
173	62,11	595	24,32	40,3	1:63,2	11,92	361
174	66,13	695	28,56	47,1	1:59,8	11,86	340
175	67,04	685	28,56	46,3	1:59,7	11,64	333
176	68,12	785	29,71	53,3	1:59,7	12,90	369
177	71,32	740	31,31	53,2	1:61	12,21	357
178	72,50	745	32,82	53,9	1:60,6	11,81	343
179	75,71	870	35,14	63,0	1:58,3	12,89	360
180	80,00	825	38,24	65,9	1:58,5	12,38	347
181	82,70	940	40,38	74,7	1:58,2	13,30	371
182	85,21	930	42,44	73,8	1:60,4	12,51	362
183	86,12	870	43,09	69,5	1:61	11,60	339
184	87,80	880	44,44	70,0	1:62,1	11,32	337
185	90,10	885	46,29	75,7	1:62	11,74	349
186	91,32	970	47,32	82,9	1:57,9	12,51	347
187	93,77	1050	49,42	89,7	1:57,9	13,05	362
188	95,33	1045	50,77	89,5	1:58	12,60	352
189	96,50	1120	51,72	96,1	1:58	13,36	371
190	98,44	1145	53,42	98,1	1:58,2	13,19	368

La moyenne de la dernière colonne est de 353; nous avons obtenu les nombres de cette colonne par un calcul analogue à celui que nous avons suivi dans nos recherches avec les gaz. Nous passons sous silence la marche de ce calcul qui n'offre rien de particulier et qui, d'ailleurs, est assez facile. Nous nous sommes servi dans ce calcul du nombre 7183,6, qui, suivant M. M. FAVRE et SILBERMANN, exprime la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme d'alcool, brûlant sous l'influence de l'oxygène ordinaire.

Un distillateur a eu la complaisance de nous fournir une certaine quantité d'alcool amylique, dit huile de pommes de terre, que nous avons soumise à la combustion.

Cet alcool avait une densité de 0,86; il était d'une couleur jaunâtre et contenait encore de l'alcool éthylique et de l'eau. Pour le débarrasser de ces deux corps, nous l'avons mêlé avec de l'eau distillée, qui retient l'alcool éthylique, puis nous l'avons soumis à une rectification répétée, n'utilisant que la partie qui distillait à 180 degrés. Pour plus de certitude, nous avons mêlé cette partie avec du chlorure de calcium, avant de commencer la seconde distillation. Le liquide condensé était limpide, incolore, d'une densité de 0,813 à 15 degrés centigrades. Nous avons opéré avec ce liquide de la manière connue, commençant par dresser la liste suivante, qui est basée en partie sur des observations spéciales, en partie sur le calcul.

TEMPÉRATURE OBSERVÉE.	DÉPENSE D'ALCOOL AMYLIQUE ANHYDRE PAR HEURE.	DIFFÉRENCE.
degrés	grammes	grammes
50	14,92	4,39
60	19,31	4,64
70	24,95	5,58
80	30,53	6,40
90	36,93	6,74
100	43,71	

La table suivante est un résumé des expériences faites avec cet alcool; elle contient les données de l'observation et celles du calcul, elle est d'ailleurs faite sur le même plan que les précédentes. Nous avons pris le nombre 8958,6 pour indiquer les calories qui se dégagent, quand 1 gramme d'alcool amylique se combine avec l'oxygène pour former de l'acide carbonique et de l'eau. La formule chimique de cet alcool nous apprend en outre que 1 gramme de ce liquide, exige 2,727 grammes d'oxygène pour être complètement brûlé.

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMETRE DE LA BOULLE.	THERMOMÈ- TRE META- STATIQUE; DIX MILLIÈ- MES DE DEGRÉ.	DÉFENSE D'ALCOOL PAR HEURES; EN GRAMMES.	ALCOOL COR- RESPONDANT AUX DEGRÉS DE LA THER- MÈTRE, CO- LONNE; EN MILLI- GRAMMES.	TIERS DE L'OXOGE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBI- NATION DE 1 GRAMME D'AL- COOL AVEC L'OXIGÈNE.	CALORIES PRODUITES PAR LA TRANSFOR- MATION DE L'OXOGE.
191	55°,11	780	17,15	34	1: 55	8958,6 + + 17,95	362
192	56°,23	860	17,63	37	1: 55,1	19,15	387
193	64°,98	1010	21,63	46	1: 55	19,38	391
194	67°,14	860	22,60	39	1: 61,2	15,82	355
195	75°,04	890	27,75	49	1: 61,2	16,09	361
196	85°,11	960	33,80	61	1: 60,4	16,21	359
197	87°,61	1040	35,40	60	1: 60,5	15,19	337
198	94°,92	1040	40,28	70	1: 60,5	15,55	345
199	95°,62	1130	40,74	76	1: 60,4	16,71	370

La moyenne de la dernière colonne, but de ces recherches, est de 363.

Voyons ce que nous apprend la combustion de l'éther sulfurique. Nous aurions pu préparer de l'éther pur à l'aide de l'alcool anhydre, mais il était plus facile de rectifier l'éther éthylique ordinaire. A cet effet, nous avons distillé par deux fois l'éther sulfurique. La première distillation se fit avec un peu d'hydrate de chaux et de peroxyde de manganèse, la seconde avec un poids égal de chlorure de calcium; avant que l'éther fût soumis à cette seconde opération, nous l'avons mêlé avec

de l'eau distillée, pour séparer l'esprit de vin qui aurait pu être mélangé à cette substance.

Le liquide obtenu avait tous les caractères de l'éther pur; caractères parfaitement connus depuis que la photographie s'est emparée de cette matière.

Nous commencerons par dresser la table secondaire, pour donner ensuite les résultats des recherches et les nombres trouvés par le calcul.

TEMPÉRATURE OBSERVÉE.	DÉFENSE D'ÉTHER SULFURIQUE PAR HEURE.	DIFFÉRENCE.
degrés.	grammes.	grammes.
50	13,85	4,10
60	17,95	5,00
70	22,95	6,01
80	28,96	6,70
90	35,66	

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTEILLE.	THERMOMÈ- TRE META- STATIQUE; DIX-MILLI- MÈS DE DEGRÉ.	DÉFENSE D'ÉTHER SUL- FURIQUE PAR HEURE, EN GRAMMES.	ÉTHER SULFU- RIQUE CORRES- PONDANT AUX DEGRÉS DE LA TROISIÈME CO- LONNE; EN MILLIGRAM- MES.	TITRE DE L'OZONE	UNITÉS DE CHALEUR DUES À LA COMBUS- TION DE 1 GRAMME D'ÉTHER AVEC L'OXYGÈNE OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA TRANSFOR- MATION DE 1 GRAMME D'OZONE.
200	55°,43	680	16,07	28	1: 58,2	9027,5 + 15,64	351
201	57,63	720	16,97	30	1: 58,3	15,75	354
202	65,12	710	20,51	36	1: 59	15,83	360
203	74,76	710	25,78	43	1: 59	15,04	342
204	86,33	840	33,20	56	1: 57,6	15,27	339
205	87,63	880	34,07	59	1: 57,5	15,65	347
Moyenne . . . . . 349							

L'acide acétique et l'essence de térébenthine terminent la liste des expériences.

L'acide acétique — *acidum aceticum glaciale* — que nous avons tâché de brûler, n'avait absolument pas d'odeur empyreumatique, l'évaporation ne donnait aucun résidu; nous n'avons observé aucune réaction après l'addition d'acide sulfhydrique, de nitrate de baryte, de nitrate d'argent ou de cyanure de potassium et de fer. L'acide sulfurique concentré laissait la couleur intacte.

On obtient de l'essence de térébenthine assez pure en distillant l'essence qu'on trouve dans le commerce et en lui enlevant au moyen du chlorure de calcium l'eau qu'elle contient.

L'expérience préliminaire donna pour l'acide acétique 35,27; 44,90 et 56,65 — avec les différences de 9,63 et 11,75 grammes — de liquide brûlé, pour que le thermomètre restât stationnaire à 60, 70 et 80 degrés centigrades. Pour l'essence de térébenthine on trouve les nombres correspondants de 19,54; 24,55 et 30,35 grammes de liquide brûlé, qui présentent entre eux une différence de 5,01 et 5,80 grammes, et font monter respectivement le thermomètre à 70, 80 et 90 degrés centigrades.

La table suivante contient les séries des expériences accompagnées des nombres donnés par le calcul :

## ACIDE ACÉTIQUE.

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTE.	THERMOMÈ- TRE MÉTA- STATIQUE; DIX-MILLIE- MES DE DEGRÉ.	DÉPENSE DE LIQUIDE PAR HEURE; EN GRAMMES.	LIQUIDE CORRESPON- DANT A X DEGRÉS DE LA SÈME CO- LONNE; MIL- LIGRAMMES.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES A LA COMBI- NAISON DE 1 GRAMME DE LIQUIDE AVEC L'OXYGÈNE OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA MÉ- TAMORPHOSE DE L'OZONE.
						3505,2 +	
206	63°,31	1005	38,48	97	1: 63,2	+ 8,84	349
207	65°,72	1030	40,79	99	1: 63,1	8,54	337
208	68°,71	1170	43,67	113	1: 63,1	9,05	357
209	74°,10	1085	49,72	127	1: 62,5	8,98	351
210	75°,25	1150	50,07	135	1: 62,4	9,48	370
211	77°,67	1195	52,89	140	1: 62,4	9,30	363
Moyenne . . . . .							354;

## ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

NUMÉROS D'ORDRE.	LECTURE DU THERMOMÈTRE DE LA BOUTE.	THERMOMÈ- TRE MÉTA- STATIQUE; DIX-MILLIE- MES DE DEGRÉ.	DÉPENSE DE LIQUIDE PAR HEURE; EN GRAMMES.	LIQUIDE CORRESPON- DANT AUX DEGRÉS DE LA SÈME CO- LONNE; MIL- LIGRAMMES.	TITRE DE L'OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR DUES A LA COM- BINAISON DE 1 GRAMME DE LIQUIDE AVEC L'OXYGÈNE OZONE.	UNITÉS DE CHALEUR PRODUITES PAR LA MÉ- TAMORPHOSE DE L'OZONE.
						10852 +	
212	70°,15	750	19,62	37	1: 60,2	+ 20,79	380
213	71°,37	735	20,23	36	1: 60,2	19,75	361
214	73°,55	805	21,41	40	1: 60,1	20,49	374
215	79°,89	830	24,50	42	1: 60,1	18,47	337
216	83°,40	790	26,52	46	1: 59,9	18,69	341
217	85°,69	835	27,85	48	1: 59,9	18,86	343
218	88°,68	895	29,59	52	1: 60,4	19,09	350
Moyenne . . . . .							355



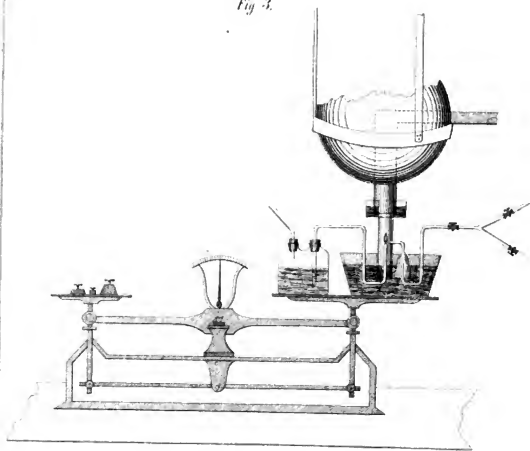
La méthode, dont nous nous sommes servi, ne fait pas seulement connaître le nombre de calories qui se dégagent, lorsque une certaine quantité d'ozone, 1 gramme par exemple, passe à l'état d'oxygène ordinaire; on peut encore s'en servir pour trouver le nombre de calories que dégage 1 gramme d'une substance quelconque, d'un gaz ou d'un liquide par exemple, par sa combinaison avec l'oxygène; en d'autres termes, elle donne directement la chaleur de combustion d'une foule de substances. Pour cela, on n'a qu'à prendre pour base la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme d'une substance quelconque, on note ensuite la quantité de cette substance et celle du corps, dont on cherche la chaleur de combustion, qu'il faut brûler, pour que le thermomètre reste stationnaire à degré quelconque; une simple proportion fait alors connaître ce qu'on cherche.

Le temps nous a manqué pour étendre nos observations à d'autres substances; au premier abord nous nous proposons de brûler les corps solides, mentionnés par M. M. FAVRE et SILBERMANN, comme le soufre, le carbone et quelques autres, mais le calorimètre de ces savants ne convient pas à cet examen, et nous n'avons pas été assez heureux pour trouver une combinaison meilleure.

Les expériences faites sur l'ozone sont hérissées d'obstacles, souvent insurmontables, à moins qu'on ne soit assez heureux pour trouver un appareil, dans la confection duquel il n'entre que le verre, l'or, l'argent ou le platine. Nous nous proposons de revenir sur ce sujet, si jamais nous réussissons à trouver un appareil approprié à cet usage.

Si nous récapitulons nos observations, nous trouvons pour la moyenne exacte d'un nombre de 160 expériences le nombre 355,5, indiquant les calories qui se dégagent d'un gramme d'ozone pas sa transformation en oxygène ordinaire.

*Fig. 3.*



*Page 68-70*





89102107224



b89102107224a





Interieur de C. VAN DIEËN 1897 Ja.

- M. ETIQUARD CLAPAREDE, RECHERCHES SUR L'ÉVOLUTION DES  
 ANIMAUX. *trois vol. planches* . . . . . p. 600
- CARL SEMPER, ENTWICKELUNGSGESCHICHTE DER AMPULLARIA POLY-  
 PHELYTES, nebst Mittheilungen über die Polysiphonien, Geschichte einiger anderer  
 Thierweltent aus dem Tausen. *Mit vier Tafeln* . . . . . p. 200
- P. HARTING, L'ATLANTIDE INTERNET DES OISEAUX. *trois vol. planches* . . . . . p. 125
- B. KNAPPERT, BIJDRAGEN TOT DE ONTWIKKELINGSGESCHIEDENIS DER  
 ZOETWATER-PLANARIËN. *Met twee platen* . . . . . p. 100
- P. A. GUIL. MIQUEL, FLORA INDIAE BATAVAE, 4 Vols., *contient figures* . . . . . p. 500
- *Supplementum system.* PRODROMUS  
 FLORAE SUMATRANAE. *contient figures* . . . . . p. 200
- PRODROMUS SYSTEMATIS CYCADEARUM . . . . . p. 1—
- ANNALES MUSÉI BOTANICI LUGDUNO-BATAVI, A VOL.  
*Plates avec figures* (1864—1868) . . . . . p. 40—
- P. HARTING, LE KÉPHALOGAPHE. NARRÉ Interprétation destinée à déterminer la  
 figure et les dimensions du crâne ou de la tête d'un animal. *trois vol. planches* . . . . . p. 1—
- W. VROLIK, HET LEVEN EN MAAKSEL DIER DIEREN, 2 Dln. . . . . p. 1000